

Mikroreaktionstechnik als Syntheseverfahren zur Darstellung von innovativen Materialien

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Julia Getze
aus
Semipalatinsk/Kasachstan

Marburg/ Lahn 2008

Vom Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg als Dissertation am
03.06.2008 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. A. Greiner
Zweitgutachter: Prof. Dr. J. H. Wendorff

Tag der mündlichen Prüfung am 25.06.2008

Inhaltsverzeichnis

1	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	5
2	EINLEITUNG	7
3	MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	10
4	POLYMERISATION IM MIKROREAKTOR	12
4.1	Homogene Polymerisation	12
4.2	Heterogene Polymerisation (Miniemulsionstechnik)	18
4.3	Polymerpartikel-Synthese	21
4.4	Industrielle Anwendung	27
5	GRUNDLAGEN DER MIKROVERFAHRENSTECHNIK	31
5.1	Mikrofluidik	31
5.2	Grundoperationen in der Mikroverfahrenstechnik	34
5.3	Mikroreaktoren	43
6	ANIONISCHE POYMERISATION	46
6.1	Homopolymerisation von Styrol	46
7	SYNTHESE VON BLOCKCOPOLYMEREN AUS STYROL UND METHYLMETHACRYLAT	70
7.1	Synthese von PS/PMMA-Blockcopolymeren im Batch-Verfahren	74
7.2	Synthese von Blockcopolymeren sowie Homopolymer in der Mikroreaktionsanlage	77
8	EMULSIONSPOLYMERISATION	84
8.1	Grundlagen der Emulsionspolymerisation	86
8.2	Synthese von Nanopartikeln durch Emulsionspolymerisation (Batch-Verfahren)	90
8.3	Synthese von Nanopartikeln durch Emulsionspolymerisation mittels Mikroreaktionstechnik	92
8.4	Verwendung der Polymernanopartikel	96
9	SYNTHESE VON SILBERNANOPARTIKELN	111
9.1	Grundlagen zu Silbernanopartikeln	111
9.2	Synthese von Core-Shell-Partikeln	116

9.3	Anwendung von Core-Shell-Partikeln als Additiv -----	126
10	EXPERIMENTELLER TEIL -----	129
10.1	Verwendete Chemikalien, Module und Pumpen -----	129
10.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften-----	131
10.3	Charakterisierungsmethoden -----	144
11	ZUSAMMENFASSUNG -----	147
12	AUSBLICK -----	152
13	LITERATURVERZEICHNIS -----	155
14	DANKSAGUNG -----	161

1 Abkürzungsverzeichnis

°C	grad Celsius
AFM	atomic force microscope
AMA	Allylmethacrylat
c	Konzentration
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
äq	Äquivalent
ATRP	engl.: atom transfer radical polymerisation
s-BuLi	sekundäres Butyllithium
d	Durchmesser
D	Molekulargewichtsverteilung
DLS	dynamische Lichtstreuung
d. h.	das heißt
DSC	engl.: differential scanning calorimetry
DPE	1,1-Diphenylethylen
f	Initiatoreffektivität
g	Gramm
E-Vektor	elektrischer Feldvektor
GPC	Gelpermeationschromatographie
GF	Gesamtfluss
h	Stunden
IR	infrarot
LM	Lösungsmittel
m	engl.: medium
M	molar
mg	Milligramm
min	Minute(n)
ml	Milliliter
Mn	Zahlenmittel des Molekulargewichts
Mw	Gewichtsmittel des Molekulargewichtes
n	Stoffmenge
nm	Nanometer
MRT	Mikroreaktionstechnik

NMR	engl.: nuclear magnetic resonance
p	Druck
P	Polymerisationsgrad
ppm	engl.: parts per million
PAMA	Polyallylmethacrylat
PES	Polyethylensulfid
PS	Polystyrol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVA	Polyvinylalkohol
R_e	Reynolds-Zahl
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute
RAFT	Reversible addition–fragmentation chain transfer
SD	Standartabweichung
SDS	Natriumdodecylsulfat
s	engl.: strong
St	Styrol
T	Temperatur
t_R	Reaktionszeit
t	Verweilzeit im Reaktor
T5%	Temperatur des 5%-Abbau
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
theor.	theoretisch
usw.	und so weiter
V	Volumen
UV/Vis	ultraviolett/sichtbar
z.B.	zum Beispiel
WAL	Wärmeabfuhrleitung
WEP	Wärmerzeugungspotential
X	Polymerisationsgrad
δ_w	Wandabstand
μm	Mikrometer

2 Einleitung

Die Miniaturisierung in der Entwicklung der technischen Systeme hat in den letzten Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen. Dabei ist sie nicht mehr ausschließlich auf die Informations- bzw. Kommunikationstechnik (Miniaturisierung der elektrischen Schaltkreise) beschränkt, sondern es folgten weitere Bereiche wie Analytik, Optik, Mechanik, Biotechnologie, Medizintechnik und auch die Verfahrenstechnik.

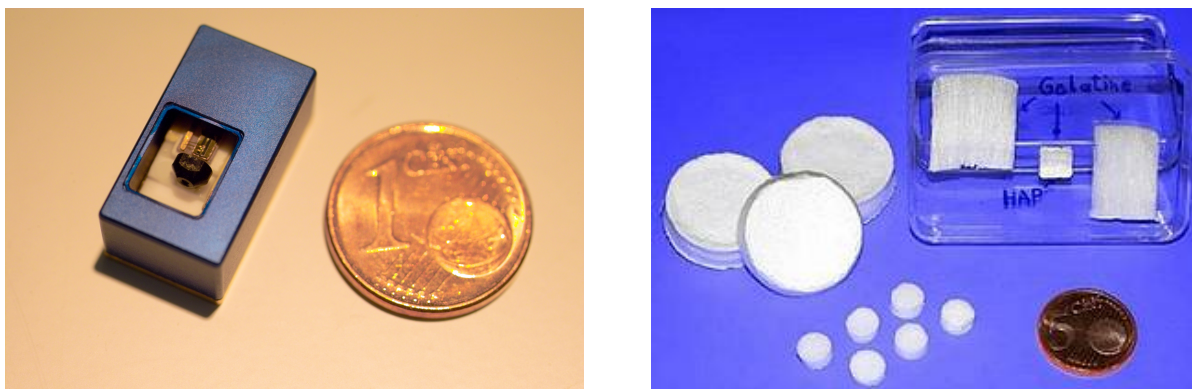


Abbildung 1. Beispiel für die Einsatzgebiete der MRT: A Laser-Projektor und B.: künstliche Knorpel.^[1, 2]

Die Mikroverfahrenstechnik ist eine vergleichsweise junge Disziplin, die sich erst Ende der 1980er Jahre zu entwickeln begann. Die wesentlichen Vorteile der Mikroreaktionstechnik (MRT) wie günstiges Oberfläche/Volumen-Verhältnis, das einen hohen Wärmetransport erlaubt, schnelle und sehr effiziente Durchmischung der Reaktionspartner, hohe Sicherheit bei stark exothermen oder gar explosiven Reaktionen und nicht zuletzt die Mobilität machen den Mikroreaktor zu einem sehr interessanten Werkzeug im Entwicklungs- bzw. Produktionsprozess. Das neue Verfahren verändert oder setzt die chemischen Gesetze nicht außer Kraft, sondern hat das Potential eine besser kontrollierte Chemie, die durch präzise Steuerung der Konzentration, Temperatur und Reaktionszeit realisiert wird, zu ermöglichen. Vor allem bei Reaktionen, die einer kinetischen Kontrolle unterliegen, spielt dies eine wichtige Rolle.

Die Mikroreaktionstechnik ist daher kein Ersatz, sondern eine wertvolle Ergänzung der bestehenden Verfahrenstechnik. Selektivere Synthese der chemischen Produkte, höhere Betriebssicherheit und Effizienz sind Argumente, welche die Mikroreaktionstechnik als eine Innovation für eine nachhaltig zukunftsorientierte Chemie darstellen lassen.

In jüngster Zeit gewinnt die Mikroreaktionstechnik und Mikrofluidik immer weiter an Bedeutung auch im Bereich der Polymerisationen. Es werden nicht nur homogene Polymerisationen in Substanz oder Lösung, sondern auch heterogene mittels Miniemulsion oder Metallkatalyse durch Mikroreaktoren erschlossen. Hierdurch wird ein Zugang zu neuen Materialien wie Polymerpartikeln mit definierter Größe, Form und Morphologie ermöglicht. Die deutlichen Verbesserungen in der Prozessführung, die auf den erhöhten Wärme- und Stofftransport in einem teilweise hochviskosen Medium, in dem die Edukte bzw. Produkte einen sehr geringen Diffusionskoeffizient aufweisen, macht den Einsatz der Mikroverfahrenstechnik in der Polymerchemie innovativ und zukunftsweisend. In der Literatur wurden nicht nur freie und kontrolliert „lebende“ radikalische Polymerisation (ATRP, RAFT, NMP), sondern auch „lebende“ anionische und kationische Homopolymerisationen in mikrostrukturierten Apparaturen beschrieben. Die Möglichkeit der Synthese von Blockcopolymeren sowie Dendrimeren wurde ebenfalls durch diese neue Technik erschlossen. Es wurden auch Polymerpartikel durch Tropfenbildung von Monomerlösungen in speziellen Mikrokanälen, z.B. durch hydrodynamische Instabilität hergestellt, und nachträglich polymerisiert. So konnten Polymerpartikel mit unterschiedlicher Form sowie Morphologie (Abbildung 2) isoliert werden.

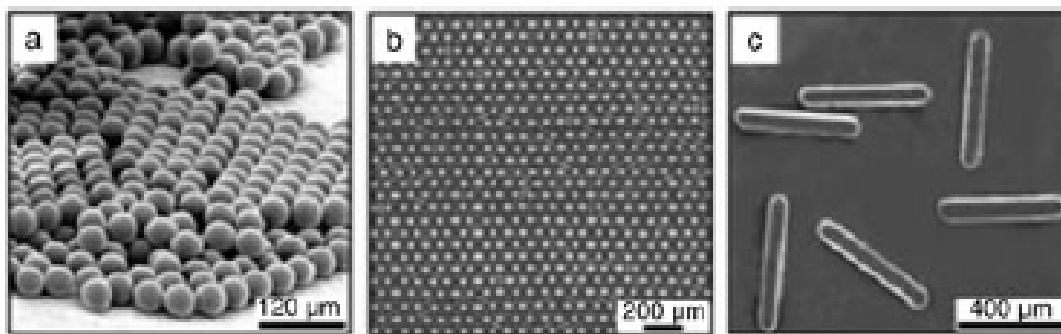


Abbildung 2: Mikroskopische Aufnahmen von Poly(TPG-D)-Partikeln: a) Mikrokugeln, b) Kristall von Mikrokugeln, c) Stäbchen.^[3]

In den ersten Jahren wurde die Mikroreaktionstechnik auf ihre Einsatzmöglichkeiten untersucht,^[4] wobei diverse Vorteile für Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute, Anlagenflexibilität und -sicherheit postuliert werden konnten.^[5] Die Analysen wurden in jüngster Zeit um „Benchmarking“ zu konventionellen und teilweise auch zu industriellen Prozessen erweitert.^[5] Die Betrachtung erstreckt sich über den gesamten mikroverfahrenstechnischen Prozess samt Rohrmaterialvorbereitung und Aufreinigung sowie evtl. aller weitere Konsequenzen für Umwelt und Gesellschaft.^[6] Mit dem Datenmaterial aus den Studien über

Anlagenkonzepte sowie Prozessentwicklung lassen sich Kosten oder sonstige nutzungsorientierte Betrachtungen anstellen, z. B. als Wirtschaftlichkeitsbetrachtung,^[7] Life-Cycle assessment (LCA)^[6] und Potenzialanalyse.^[8] Die Kostenvorteile der Mikroreaktionstechnik, die diese Analysen ergaben, führten zu der Inbetriebnahme der Produktionsanlagen mit mikrostrukturierten Reaktoren in der Industrie.^[9] Die Angebotsseite wurde durch diesen Market-Pull entsprechend erweitert, so dass heute nicht nur mikrostrukturierte Reaktoren und deren Anlagen mit nur wenigen Mikrolitern Innenvolumen sondern auch labor- (1 L/h Flüssigkeitsdurchsatz) bzw. pilottaugliche Apparate (bis zu 1000 L/h Flüssigkeitsdurchsatz) kommerziell erhältlich sind.

3 Motivation und Zielsetzung

In dieser Arbeit soll geprüft werden, ob die Mikroreaktionstechnik als Syntheseverfahren einen effizienten Zugang zu neuen Materialien wie z. B. Copolymeren oder Füllstoffen, welche die Polymere z. B. antibakteriell oder mechanisch belastbarer machen sollen, bietet. Gleichzeitig verspricht man sich aufgrund der Charakteristika wie effizientem Vermischen sowie hoher Wärmetransportleistung, auf die im Theorieteil näher eingegangen wird, die Kontrolle über die makromolekulare Synthese zu optimieren, was eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute und die Verbesserung der Materialeigenschaften durch die höhere Selektivität zur Folge hat.

Die Polyreaktionen sind sehr stark exotherm mit Reaktionsenthalpien bis zu 100 kJ/mol. Die Polymerisationen werden oft aufgrund ihrer schnellen Kinetik diffusionslimitiert. Insbesondere sind davon die Kettenwachstumsreaktionen wie anionische und radikalische Polymerisation betroffen. Bei den mikroverfahrenstechnischen Bauteilen sorgt die kleine charakteristische Länge bzw. Durchmesser der Kapillare (in der Größenordnung weniger Mikrometer) für die Beschleunigung des Diffusionstransports relativ zur Kinetik.

Durch das gute Wärmemanagement in den mikrostrukturierten Reaktoren (Abbildung 3) lässt sich der thermische Runaway und der Trommsdorff-Effekt aktiv vermeiden.

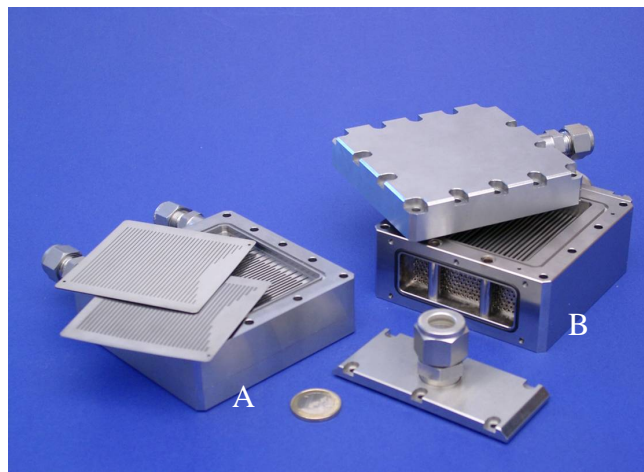


Abbildung 3: A) Mikromixer, B) Wärmetauscher (Wärmetransportrate > 50 kW) [Ehrfeld AG].

Der Gel-Effekt ist als eine kritische und limitierende Größe bei den großtechnischen Prozessen bekannt. Die Folge der unerwünschten Temperaturerhöhung ist der Anstieg des Polydispersitätsindex und der Verlust der Kontrolle über die makromolekulare Synthese.

Zu den weiteren Vorteilen der Mikroreaktionstechnik zählt die Herstellung neuer Polymermaterialien wie z. B. Partikeln mit verschiedenen Größen, Formen und Morphologien, wobei die Polymerisationen in extrem kleinen und formoptimierten Volumina durchgeführt werden.

Die flexible Bauweise der gesamten Anlage (Baukastenmodell, Abbildung 4) ermöglicht auf die neu gestellte oder veränderte Syntheseschritten schnell zu reagieren, so dass die Ausfallzeiten in der Produktion bzw. Forschung sehr gering gehalten werden können.

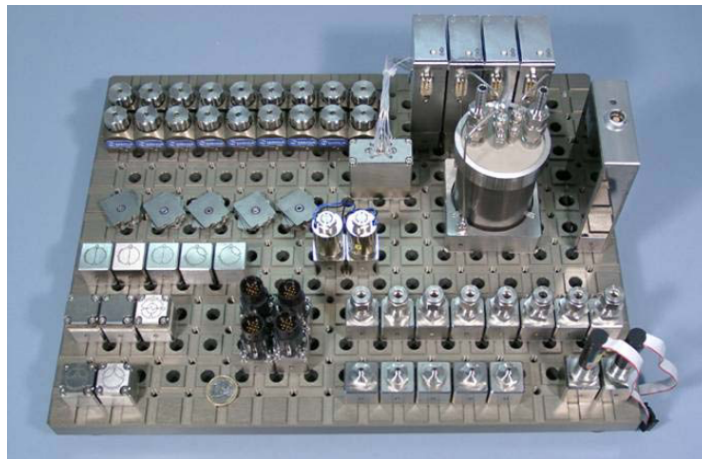


Abbildung 4. Mikroreaktion – Toolbox [Ehrfeld AG].

Aus dem Aufgezeigten ergibt sich, dass die makromolekulare Chemie sehr stark vom Einsatz der mikrofluidischen Bauteile profitieren kann.

4 Polymerisation im Mikroreaktor

4.1 Homogene Polymerisation

Bei schnellen und exothermen Polymerisationen erwartet man bei deren Durchführung in Mikroreaktoren, dass der Polydispersitätsindex dieser Reaktionen aufgrund der guten Wärmeübertragungseigenschaften der Mikroverfahrenstechnik kleiner wird.

4.1.1 Freie und kontrollierte radikalische Polymerisation

Iwasaki et al. hat die freie radikalische Polymerisation von fünf Monomeren (Butylacrylat, Benzylmethacrylat, Methylmethacrylat, Styrol, Vinylbenzoat) in einem Mikroreaktor beschrieben (Abbildung 5). Diesen wurden die Ergebnisse aus einer Batch-Reaktion gegenübergestellt,^[10] dabei wurden kleinere Molekulargewichtsverteilungen im Fall der Mikroreaktionstechnik für das hochexotherm reagierende Monomer Butylacrylat (BA) beobachtet.

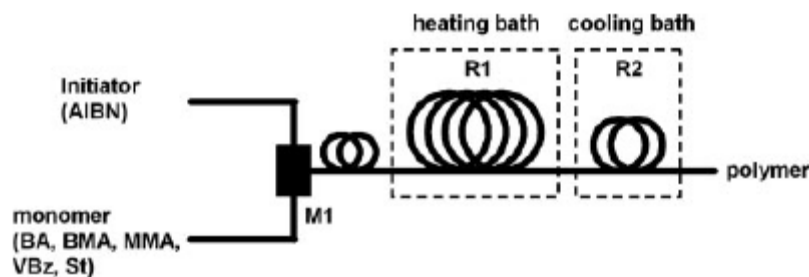


Abbildung 5. Mikroreaktionsaufbau für freie radikalische Polymerisation^[11]

Nimmt die Reaktivität der Monomere wie z. B. von Benzylmethacrylat (BMA) zu Methylmethacrylat (MMA) ab, so sind die Unterschiede zwischen beiden Methoden noch messbar. Für Monomere wie Styrol (St) und Vinylbenzoat (VBz) erhält man gleiche Ergebnisse, so dass die Vorteile der Mikroreaktionstechnik nicht zum Tragen kommen. Dieses Verhalten lässt sich durch die Wärmeentwicklung während der Polymerisation erklären, die sich aus dem Einbau der Monomeren in die Kette wie folgt ergibt:

$$P = r_p \Delta H V_R = k_p \Delta H M P^* V_R \quad (1)$$

wobei r_p die Rate des Wachstumsschritts, k_p die kinetische Konstante der Reaktion, ΔH die Reaktionsenthalpie, M die Monomerkonzentration und P^* die Konzentration aller aktiven Polymerketten unabhängig von ihrer Länge ist. Aufgrund der hohen Reaktivität der Radikalen

wird P^* normalerweise bei sehr geringen Konzentration gehalten – unabhängig davon, welches Monomer verwendet wird. Geht man von einem gegebenen Volumen und einer gegebenen Monomerkonzentration aus, kann die Leistung einfach als Produkt aus k_p und ΔH ausgedrückt werden.

Tabelle 1: Reaktionsenthalpien und kinetische Konstanten für das Kettenwachstum der Polymerisation verschiedener Monomere^[12]

Monomer	BA	BMA	MMA	VBz	St
k_p (bei 30°C) [L/mol/s]	3496	1410	248	185	106
ΔH [kJ/mol]	- 78	- 60	-55	-	- 70
$K_p \Delta H$ [kW L/mol ²]	- 272 688	- 84 600	- 13 640	-	-7 420

Damit ist die Höhe der freigesetzten Wärme nicht nur die Funktion der Reaktionsenthalpie, sondern auch der kinetischen Konstante dieser Reaktion. Anhand der Werte aus Tabelle 1 wird ersichtlich, warum bei größerer Leistung die Kontrolle über die Polymerisation im Mikroreaktor verbessert wird.

Im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation wurden bei der kontrollierten keine signifikanten Unterschiede zwischen der konventionellen und mikroverfahrenstechnischen Methode festgestellt.

So wurden das Homopolymer aus 2-Hydroxypropylmethacrylat (PHPMA)^[13] und das Block-Copolymer Poly(ethyloxid-*block*-2-hydroxypropylmethacrylat) (PEO-*b*-PHPMA)^[14] mittels ATRP (atom transfer radical polymerization) hergestellt. Die Synthesen verlaufen im Batch- und Mikrokanal-Reaktor (500 µm Höhe bei 600 µm Breite) jeweils gleich.

Rodenfeld et al. konnte auch keine Differenzen für die nitroxid-vermittelte Polymerisation von Styrol in einem 900 µm-Rohrreaktor finden.^[15] Als Agent wurde 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO) verwendet (Abbildung 6).

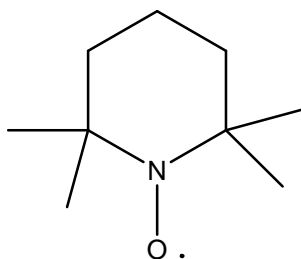


Abbildung 6. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO)

Eine homogene Bulk-ATRP-Polymerisation von Methylmethacrylat wurde von Zhu et al. in einem kontinuierlichen Festbettreaktor realisiert.^[16, 17] In den Reaktor (3,75 mm Innendurchmesser, 900 mm Länge) war mit silikagelgeträgtem (100 – 200 mesh) Cu-Hexamethyltriethylentetramin (Cu-HMTE-TA) als Katalysator gefüllt.

Die aufwendige Trennung, die bei dem Batch-SATRP-Prozess aufgrund der Durchführung in einer Suspension unerlässlich ist, entfällt bei der Synthese im Mikroreaktor, da der Katalysator in dem fixiert ist und die Reaktionslösung deshalb frei von den Partikeln bleibt. Die Katalysatorstabilität des C-SATRP-Mikroreaktorprozesses war mit bis zu 100 h gut.

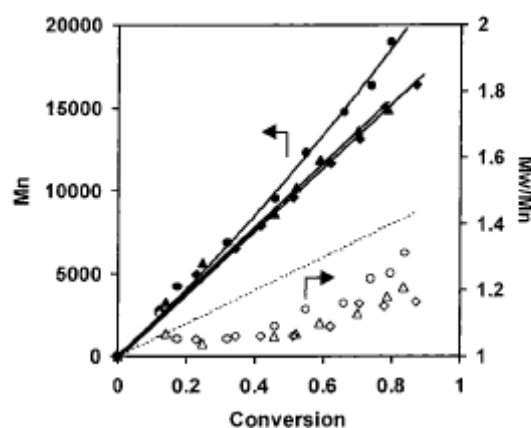


Abbildung 7: Molekulargewicht und Polydispersität von PMMA als Funktion des Umsatzes, wobei offene Symbole die Reaktionsführung ohne Silikagel darstellen sollen.^[16]

Das Molekulargewicht wurde über die Flussrate elegant gesteuert. Die Kinetikstudien, die eine Polymerisationskinetik erster Ordnung in Bezug auf das Monomer ergaben, belegen den leben Charakter des C-SATRP-Prozesses. Das Molekulargewicht stieg mit dem Umsatz linear an. Die geringere Erhöhung der Polydispersität wird auf die Rückvermischung und den Einschluss des Polymers in den Silikapartikeln zurückgeführt. Neben den Homopolymeren wurden auch Block-Copolymere mittels kontinuierlicher ATRP synthetisiert.

Bei der Herstellung der Blockcopolymere wird ein Einfluss der mikroverfahrenstechnischen Prozessführung erwartet, da der erste Block als Makroinitiator eine große Rolle spielt. Das Molekulargewicht, die Verteilung und die Effizienz der Vermischung im zweiten Mischer werden zu bestimmenden Größen für die Qualität der makromolekularen Synthese. Das Homopolystyrol, welches im ersten Rohrreaktor synthetisiert wurde, wurde im zweiten Schritt mit Butylacrylat (BA) homogenisiert.^[15] Als Mischsystem wurde ein Interdigital-Mikromischer (HPIMM von IMM, Mainz/Deutschland) verwendet, dass unter den gegebenen Strömungsbedingungen ein Multilaminationsmuster erzeugt. Als Referenz wurde die Vermischung in einem konventionellen T-Stück, wobei ein Bilaminationsmuster zustande

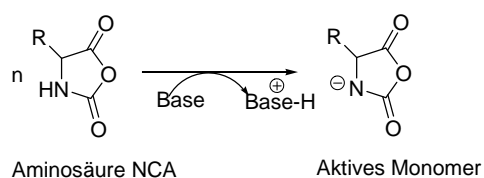
kam, durchgeführt. Der Innendruckmesser der Kapillare betrug in beiden Reaktoren 900 μm . Es wurde ein messbarer Unterschied bezüglich des Polydispersitätsindexes zwischen dem Mikrorohrreaktor (1,22) und dem Batch-Reaktor (1,26 – 1,35) gemessen. Der Hauptunterschied in den Arbeiten von Wu et al.^[17] und Rosenfeld et al.^[15] besteht im Zahlenmittel des Molekulargewichts des ersten Blocks. Von Wu et al. wurden 0,24 g/mol PEO mit einem Molekulargewicht von 2.150 g/mol verwendet. Es handelte sich somit um ein stark verdünntes Reaktionssystem. Rosenfeld et al. arbeitete in einem halbverdünnten System, da die Konzentration der eingesetzten Lösungen 0,28 g/mol betrug und der erste Block ein Molekulargewicht von 18.300 g/mol hatte. Es wurde bereits in diesem Medium die Heterogenität aufgrund von Diffusionsbegrenzungen beobachtet.

4.1.2 Anionische und kationische Polymerisation

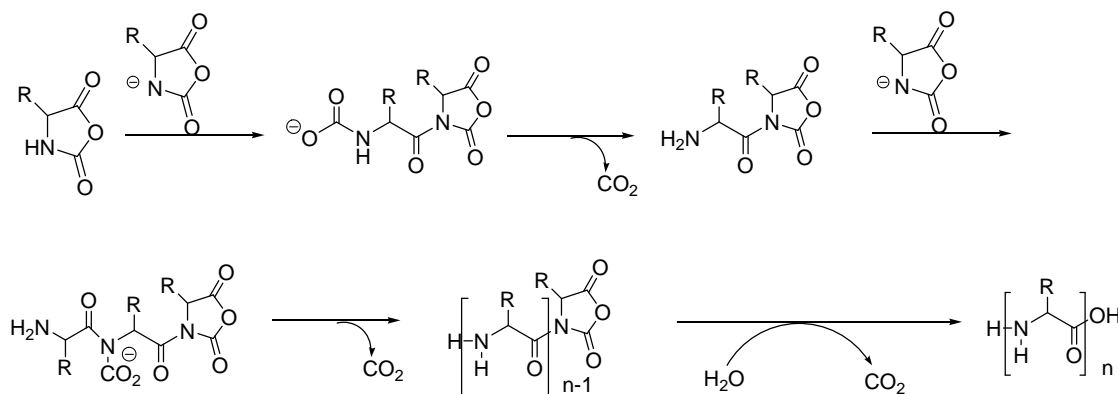
Ein hoher Konzentrationsgradient wird bei der ionischen Polymerisation im Batch-Verfahren aufgrund der schnellen Start- und Wachstumsraten erzeugt. So ergibt sich eine breite Molekulargewichtsverteilung für das erzeugte Polymer. Das Auftreten des Gradienten kann durch eine schnelle und effiziente Vermischung z. B. mittels einen Mikromischer vor oder während der Polymerisation vermieden werden.

Die anionische Polymerisation von N-Carboxyanhydrid (NCA, s. Schema 1) wurde von Honda et al.^[18] in einem Mikrokapillarreaktor (Innendruckmesser 250 μm) durchgeführt.

Initialschritt



Kettenwachstum



Schema 1: Anionische ringöffnende Polymerisation von NCA.^[18]

Die Verwendung der Mikromischer brachte Vorteile wie die Verbesserung des Polydispersitätsindex. Sogar bei der Erhöhung der Monomerkonzentration wird die Molekulargewichtsverteilung im Mikroreaktor nicht breiter, wohingegen ein starker Anstieg der Kettenlängeverteilung für das Batch-Verfahren beobachtet wurde (Abbildung 8).

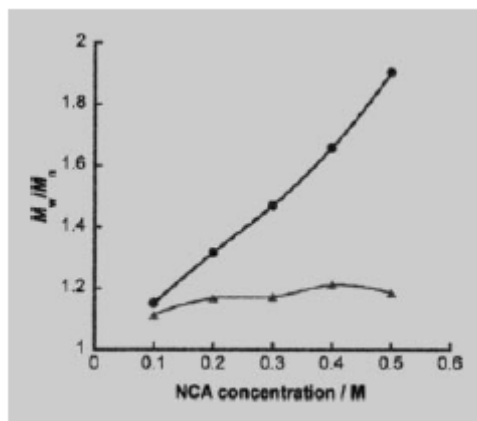


Abbildung 8: Polydispersitätsindex für die Polymerisation von Z-Lys-NCA für den Batch-Betrieb (Kreis) und die mikroverfahrenstechnische Prozessführung (Dreieck) in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration (NCA).^[18]

Auch für die kationische Polymerisation wurden Vorteile bei der Durchführung im Mikroreaktor festgestellt. Will man in einem Batch-Verfahren ein Polymer synthetisieren, das eine enge Molekulargewichtsverteilung aufweist, muss man auf die Additive zurückzugreifen.^[19] Die aktive Spezies steht im Gleichgewicht mit einer inaktiver, so dass Abbruchs- und Übertragungsreaktionen unterdrückt werden. Gleichzeitig wird dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, was die Raum-Zeit-Ausbeute enorm verschlechtert. Bei der Verwendung des Mikromischer und Mikroreaktors verspricht man sich durch die effiziente Vermischung und den besseren Wärmetransport auch eine Kontrolle ohne auf Additive auszuweichen.^[20]

So wurden beide Polymerisationsmethoden (Batch- und Mikroverfahren) miteinander verglichen. Dafür wurde einmal der Initiator (**2** in Dichlormethan) mit Monomer (Vinylether in Dichlormethan) im Batch-Reaktor zur Reaktion gebracht. Es wurden quantitative Ausbeuten beobachtet, wobei der Polydispersitätsindex (PDI) bei 2,56 lag. Auch die umgekehrte Sequenz (Initiator zu Monomer) führte nicht zur engeren Molekulargewichtsverteilung (PDI = 2,25). Dagegen konnte im Mikroreaktor (Abbildung 9) eine kontrollierte lebende kationische Polymerisation realisiert werden, welche bei - 78°C innerhalb von 0,5 s durchgeführt wurde. Das Molekulargewicht ist linear proportional zum

Umsatz, was auf das Fehlen von Übertragungs- bzw. Abbruchreaktion zurückzuführen wäre. Auch die Molekulargewichtsverteilung war eng ($PDI = 1,14$), was eine hohe Kontrolle unter anderem über die schnelle Vermischung demonstriert.

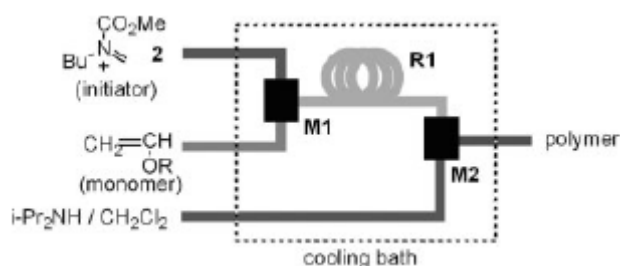
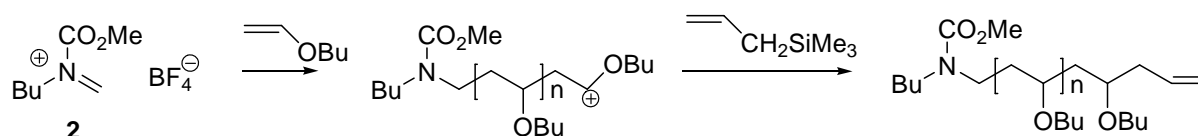


Abbildung 9. Aufbau der Mikroreaktionsanlage für die kationische Polymerisation.^[11]

Ein weiterer wichtiger Beleg, dass die Polymerisation lebend abläuft, ist der Einbau von weiterem Monomer oder Allyltrimethylsilan (Schema 2).



Schema 2: Funktionalisierung des Polymers (Einführung der Doppelbindung über Trimethylsilan).

Die Mikroreaktionstechnik ist also nicht nur eine Methode, um die Raum-Zeit-Ausbeute bei hoch exothermen Reaktionen zu erhöhen, sondern auch eine Möglichkeit z. B. Block-Copolymere kontrolliert zu synthetisieren.

4.1.3 Synthese von Dendrimeren

Schnelles und effizientes Mischen ist erforderlich, wenn bei chemischen Reaktionen aufgrund von Konzentrationsgradienten Nebenreaktionen auftreten können. So tritt bei der Synthese von PANAM (Polyamidoamin) – Dendrimeren bei zu geringem Massentransfer eine intramolekulare Amidierung als Seitenreaktion auf. Um dies zu unterdrücken, wird gewöhnlich im konventionellen Batch-Reaktor unter großem Überschuss an EDA (Ethylamin) gearbeitet, was zu langen Reaktionszeiten führt, die wiederum die Raum-Zeit-Ausbeute senken.

Wird dagegen in einem Interdigital-Multilaminations-Mischer (SSIMM von IMM, Mainz/Deutschland) EDA mit dem Dendrimer-Precursor (Methylacrylat, MA) vorgemischt, um die Dendrimer-Synthese nachfolgend in einem Mikrorohr-Reaktor (750 μm

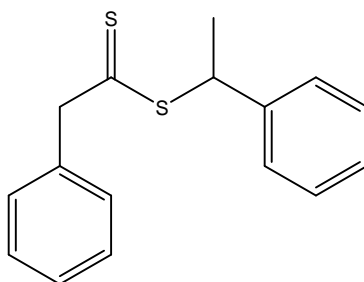
Innendurchmesser) vorzubereiten,^[21] wird im Gegensatz zum Batch-Verfahren ein so genanntes „Full Generation“-Dendrimer ohne nennenswerte Nebenreaktion erhalten. Dabei konnte auch die Reaktionszeit auf 13 s (Batch 96 h) reduziert werden. Damit ist hier erstmals ein Beispiel aufgezeigt worden, bei dem neben der Kontrolle über die Molekulargewichtsverteilung auch die Verbesserung der Selektivität und Ausbeute definiert wurde.

4.2 Heterogene Polymerisation (Miniemulsionstechnik)

Die Emulsionspolymerisation ist gerade aus industrieller Sicht von größerem Interesse, da in diesem Fall von „Green Chemistry“ ausgegangen werden kann. Vom prozesstechnischen Standpunkt ist die Polymerisation in Miniemulsion an Variationen der Rezeptur und Prozessparameter leicht anzupassen. Auf diesem Wege werden die Copolymere mit sehr einheitlicher Zusammensetzung und schließlich Latices mit exzellenter Scherstabilität gestellt. Die Emulsionspolymerisation wird als kontinuierliche Variante in Rohrreaktoren ausgeführt und lässt sich damit leicht als mikroverfahrenstechnischer Prozess gestalten.

4.2.1 RAFT-Polymerisation

Für kinetische Studien wurde von Russum et al.^[22] ein Fünffach-Kapillarreaktor (Innendurchmesser 1/16"; Länge 8,2 bis 39,0 m) verwendet, um bei gleicher Pumpengeschwindigkeit unterschiedliche Verweilzeiten (von 79 bis 424 min) zu realisieren. Die Autoren haben für die Untersuchungen die RAFT-Polymerisation von Styrol gewählt. Als Tenside wurden Triton X-405 und SDS (Natriumdodecylsulfat), als Costabilisatoren Hexadekan, als Initiator Kaliumpersulfat und als RAFT-Agens 1-Phenylethyl-Phenyldithioacetat (PEPDTA, Schema 3) eingesetzt.



Schema 3. 1-Phenylethyl-Phenyldithioacetat (PEPDTA).

Die erzeugten Miniemulsionen zeigten exzellente Stabilität im Konti-Betrieb, eine Latexabtrennung oder eine Koaleszenz wurde nicht beobachtet.^[23] Es zeigte sich, dass die Messdaten aufgrund der Verwendung eines Fünffach-Kapillarreaktors von vergleichbarer Aussagekraft waren und zudem leicht zugänglich, da die Umsatzdaten bei verschiedenen Verweilzeiten einfach generiert werden konnten. Die Polymerisationsrate war im Mikroreaktor im Vergleich zum Batch-System etwas höher^[22]. Es wurde belegt, dass weder die Schwankung in der Flussrate noch die Temperaturdifferenzen hierfür verantwortlich sein könnten. Der Grund für dieses Verhalten könnte in der kleinen Größendifferenz der Partikel liegen. Der lebende Charakter der Polymerisation konnte anhand des linearen Anstiegs des Zahlenmittels des Molekulargewichts als Funktion des Umsatzes belegt werden (Abbildung 10).

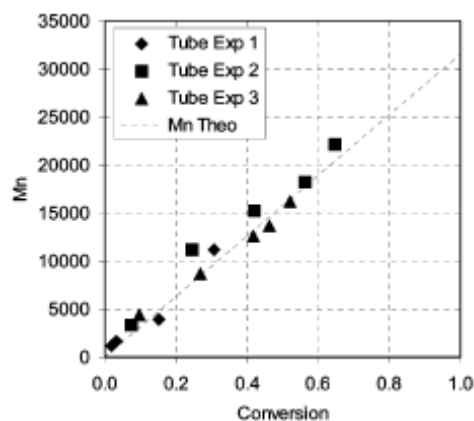


Abbildung 10: Zahlenmittel des Molekulargewichts für drei Mikroreaktor-Experimente (geschlossene Symbole) und eine theoretische Analyse (gestrichelte Linie) als Funktion des Umsatzes.^[22]

Der Polydispersitätsindex ist für den Kapillarreaktor (1,5 bis 1,8) etwas größer als für das Batch-System (1,25 bis 1,5). Dies wird von den Autoren durch Rückvermischung oder axiale Dispersion erklärt. Die geringe Verbreiterung des Molekulargewichts ist nichts außergewöhnliches für einen kontinuierlichen Prozess. Betrachtet man die GPC-Kurve für das Batch-System, so findet man, dass trotz engerer Verteilung eine Population an nicht wachsenden Ketten vorhanden ist (Abbildung 11). Durch Experimente konnte das Vorhandensein von nicht wachsenden (nongrowing) Polymerketten, die als Folge der Monomerverarmung auftreten, nachgewiesen werden.

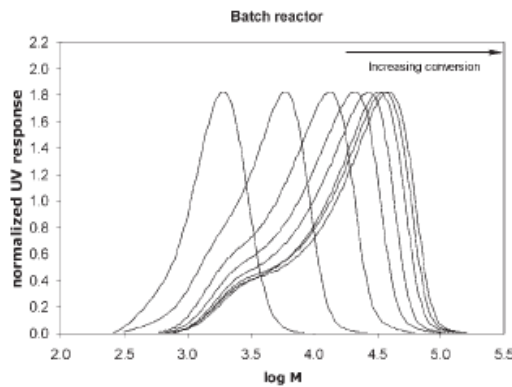


Abbildung 11: Entwicklung des Zahlenmittels des Molekulargewichts für einen Batch-Reaktor (GPC-Kurve).^[22]

Die Ursache hierfür wird in der ungleichen Tropfennukleation vermutet. Wie für Miniemulsion zu erwarten, war die Partikelgrößenentwicklung flach. Fouling wurde auch relativ bis zu 65% nicht beobachtet.

Der weitere Beweis, dass die Polymerisation lebend verläuft, wurde von Russum et al.^[22] erbracht, indem er durch die Zugabe des zweiten Monomers (n-Butylacrylat/BA) ein Blockcopolymer (PS-block-PBA) darstellte. Der Polydispersitätsindex betrug 1,9; das Zahlenmittel des Molekulargewichts lag bei 40.000.

4.2.2 Nitroxide mediated Polymerization (NMP)

Die Vorteile der Mikroreaktion für die nitroxidvermittelte Polymerisation sind der gezielte und einfache Aufbau von Di- und Triblockcopolymeren und die Steuerung der Blocklänge über eine einfache Flussratenvariation, die die Verweilzeit und damit den Umsatz steuert. Auch das thermische Management ermöglicht eine bessere Kontrolle über Heizdauer (exakter Start, exaktes Ende) sowie den Verlauf bei Temperaturänderungen. Beide Größen beeinflussen die Polymereigenschaften maßgeblich.

Enright et al.^[24] haben die NMP-Polymerisation von Styrol in einem kontinuierlichen Rohrreaktor (2,05 mm; 167 m) beschrieben. Es wurde gezeigt, dass die mit dem Mini-Kontinuierlichen Prozess bestimmte Polymerisationskinetik der eines Batch-Reaktors entspricht, d. h. es ergaben sich gleiche Umsatzraten. Der lebende Charakter der Polymerisation wurde durch den linearen Anstieg von Zahlenmittel des Molekulargewichts gegen den Umsatz nachgewiesen. Maximale Werte für das Zahlenmittel lagen bei ~ 24.000 g/mol. Das Molekulargewicht war etwas höher als erwartet, was auf einen kleinen Anteil an Rekombination hindeutet. Der Polydispersitätsindex lag bei $\sim 1,3$ und war konstant für den Umsatzbereich zwischen 60 – 80%. Auch die Verlängerung der Ketten im zweiten Schritt konnte erfolgreich durchgeführt werden.

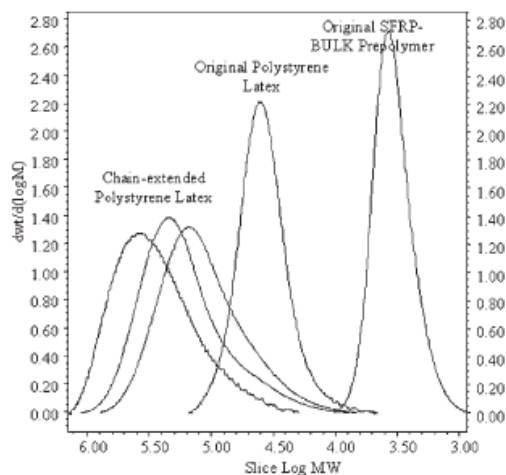


Abbildung 12. Molekulargewichtserhöhung durch weitere Zugabe von Styrol^[24].

So konnte ein Polystyrol-Latex, hergestellt durch einen Mini-Konti-Prozess, durch die Zugabe von weiterem Monomer in zweitem Reaktor deutlich verlängert werden (Abbildung 12). Dies zeigt, dass die Ketten während der gesamten Polymerisation aktiv sind, d. h. man kann in diesem Fall von einer lebenden Polymerisation ausgehen.

4.3 Polymerpartikel-Synthese

Die Polymerpartikelsynthese ist seit langem im Fokus intensiver Forschung, da sie einen breiten Bereich an den Applikationen von der Formulierung von Farbstoffen bis zu Wirkstoffen abdeckt. Die Polymerpartikel wurden entweder durch konventionelle Emulsionspolymerisation^[25] oder durch superkritische Prozessierung von Fluiden^[26] hergestellt. Eine vergleichsweise breite Partikelverteilung resultiert aus den Prozessbedingungen, da diese statistisch erzeugt werden. Bei dem mikrofluidischen Prozess werden zwei mischbare Phasen dispergiert und anschließend aus einem Lösungsmittel ausgefällt. Es konnten mit dieser Methode Mikrotropfen mit sehr enger Größenverteilung erzeugt werden, die auch bezüglich Form und Morphologie wohl definiert waren. Die Größe der Partikel kann durch einfaches Variieren der Flussrate von kontinuierlicher und disperser Phase eingestellt werden. Es war möglich auch fluidisch und partikeltechnisch noch anspruchsvollere Synthesen zu realisieren. Bei der Bewegung zweier Tropfen aufeinander kommt es zur Koaleszenz. Somit wird es möglich in mikrofluidischen Bauteilen Polymerpartikel mit ganz neuen Mikrostrukturen zu synthetisieren, z. B. ein Partikel, das in ein anderes eingelagert ist. Weitergehende 2D- und 3D-Partikelstrukturierungen sind möglich.

4.3.1 Strahlenzerfall zu polymerisierbaren Partikeln (Thermische Initiierung)

Die Studien von Sugiura et al. zeigen die Herstellung von Partikeln in mikrofluidischen Bauteilen aus einer Öl/Wasser-Emulsion, wobei die Ölphase ein polymerisierbares Medium darstellt.^[27, 28] Bei der Synthese wird ein Fluid-Chip mit einem Hauptkanal verwendet, in dem eine Carrierfluid-Phase fließt, die aus einer wässrigen Lösung von 4 Gew.-% Polyvinylalkohol (PVA) und SDS (Natriumdodecylsulfat) als Tensid zusammengesetzt ist. Die Injizierung der polymerisierbaren Phase aus Divinylbenzol (DVB) und einem thermischen Initiator, Benzoylperoxid (BPO), erfolgt durch ein Array von Mikrokanälen und Terrassen. Das Monomer und der Initiator werden auf diese Weise erfolgreich emulgiert und in der Carrierfluid-Phase weiter thermisch polymerisiert. Die Tensidkonzentration, die geometrischen Parameter der Mikrokanäle wie z. B. Terrassenlänge und der Druck der polymerisierbaren Phase haben einen direkten Einfluss auf die resultierende Polymerpartikelgröße und -größenverteilung. Ist die Konzentration des Tensids hoch um die kritische Mizellkonzentration (CMC) zu erreichen, so werden kugelförmige Polymerpartikel mit einem Durchmesser von 1 bis 100 µm isoliert, die Unterschiede von weniger als 5 % bezüglich des Variationskoeffizienten (Coefficient of Variation, CV) aufweisen. Wird die Terrassenlänge in der Anlage vergrößert, erhält man Partikel mit noch geringerer Variation.

4.3.2 Strahlenzerfall zu polymerisierbaren Partikeln (Photoinitiierung)

Eine einzelne T-Struktur oder eine Kaskade aus Y-Strukturen wurden von Nisisako et al. genutzt, um ein polymerisierbares Medium in einer Carrier-fluid-Phase zu dispergieren. Dieser Aufbau führte zu einer speziellen fluidischen Struktur, wobei eine Umhüllung eines Stroms mit der Carrier-fluid-Phase (sheath-flow junction) stattfinden.^[29]

Das Monomer (1,6-Hexandioldiacrylat) wird mit einem Photoinitiator (DAROCUR® 1173) in einem Seitenkanal injiziert, der senkrecht zum Hauptkanal in Form eines T-Stücks angeordnet ist. Eine Carrier-fluid-Phase (2 Gew.-% PVA-Wasserlösung) wird im Hauptkanal befördert. Durch die Variation der Flussrate können Monomertropfen mit dem Durchmesser von 20 bis 120 µm erzeugt werden. Im zweiten Schritt werden so die isolierten Tropfen polymerisiert. Der Variationskoeffizient der Polymerpartikeln war dabei kleiner als 2 %.

Mit der Erhöhung des Carrierflussrate nimmt die Größe ab, was mit der Steigerung der Scherrate an der organisch/wässrigen Phasengrenzfläche erklärt wird.

Nisisako et al.^[29] beschrieben auch die Herstellung von bikolorierten Polymerpartikeln über die Anwendung eines bikolorierten parallelen Flusses in einem T-Stück (Abbildung 13).

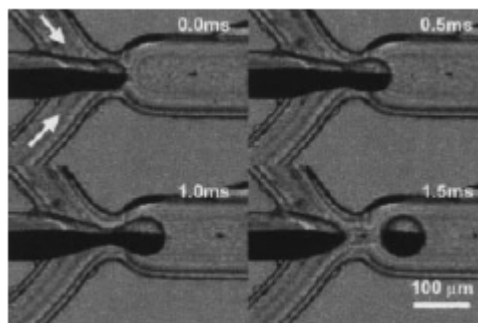


Abbildung 13: Synthese von bikolorierten Polymerpartikeln (sheath-flow junction).^[29]

In den beiden Zuleitungen werden bei gleicher individueller Flussrate Isobornylacrylat-Lösungen geführt, von denen die eine Titandioxid- und die andere Carbon-black-Pigmente enthält. Beim Passieren der Fluidumhüllungsstruktur werden in diesen parallelen Strom zwei Lösungen von wässrigen PVA-Lösungen injiziert. Als Resultat dieses Prozesses erhält man bikolorierten Monomertropfen, die über Photoinitiation polymerisiert werden. Die Partikelgröße kann von 90 bis 190 μm über die Flussrate der PVA-Lösung einfach eingestellt werden. Die scharfe Farbgrenze blieb bei allen Experimenten erhalten.

4.3.3 Strahlfokussierung zu photopolymerisierbaren Partikeln diverser Größe

Bei der Verwendung eines mikrofluidischen Chips (microfluidic flow-focusing device, MFFD) wurden von Kumacheva et al. Polymerpartikel mit verschiedenen Größen und Morphologien hergestellt.^[30] Ein polymerisierbarer Strom wird durch die Komprimierung seitens zweier Nebenströme in einem dünnen, instabilen zylinderförmigen Monomorfaden umgeformt, der in eine Vielzahl von Segmenten zerfällt (Abbildung 14).

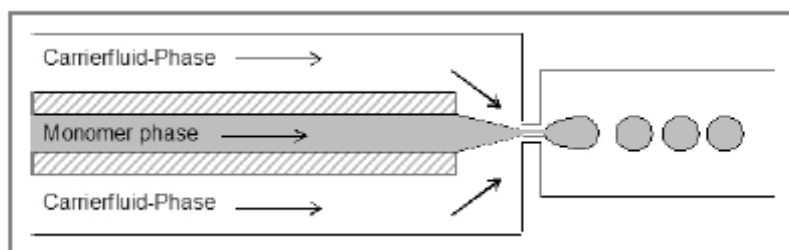


Abbildung 14. Schematische Darstellung eines mikrofluidischen Chips mit Flussfokussiereinheit.^[12]

Die Monomerphase setzt sich aus Tripropylenglykol-Diacrylat (TPG-DA), Acrylsäure (AS) und Photoinitiator (Hydroxycyclohexylphenylketon, HCPK) zusammen; die beiden umgebenden Nebenströme enthalten eine 2 Gew.-% wässrige Lösung aus SDS. Die

zerfallenen Segmente nehmen aufgrund der Oberflächenspannungskräfte eine Kugelform an, und die so erzeugten monodispersen Monomertropfen werden in situ durch UV-initiierte freie radikalische Polymerisation verfestigt. Mit dieser Methode lassen die Partikel von 100 bis 150 μm durch die Variation der geometrischen Parameter der Düsen und des Flussverhältnisses zwischen Carrier- und Monomerfluid-Phase herstellen, wobei der Variationskoeffizient 2 % beträgt. Die Reduktion des Düsendurchmessers bzw. der Anstieg des Flussratenverhältnisses führt zur Bildung kleinerer Partikel. Die Variation des Acrylsäuregehalts führt zu einer Veränderung der Oberflächenspannung zwischen Monomerphase und wässriger Lösung und der Monomerphasenviskosität. Wird die AS-Konzentration von 5 auf 8 Gew.-% erhöht, verringert sich die Partikelgröße um 7%. Dieses Ergebnis wird durch die Kapillar-Zahl (Ca) verdeutlicht, die als das Verhältnis von viskoser Spannung zu Oberflächenspannung ausgedrückt wird,

$$Ca = \frac{v\eta}{\gamma} \quad (2)$$

Dabei ist v die mittlere Geschwindigkeit der wässrigen Phase, η die Monomerphasengrenzgeschwindigkeit, sowie γ die Oberflächenspannung zwischen der Monomerphase und der wässrigen Phase.

4.3.4 Strahlfokussierung zu photoinitiert polymerisierten Core-Shell-Polymerpartikeln

In einer weiteren Studie verwendeten Kumacheva et al.^[31] einen mikrofluidischen MFFD-Chip mit Flussfokussiereinheit, wobei der zentrale Strom aus einer Silikonölphase (SO) bestand, welche mit 0,2 – 2,0 Gew.-% Tensid (Sorbitanmonooleat (SPAN 80)) versetzt wurde und von zwei Monomerphasen-Strömen aus TPG-DA und EGMA zusammen mit 4 Gew.-% eines Photoinitiators (HCPK) umgeben war. Das Ganze wurde von zwei wässrigen Strömen aus 0,2 – 1,2 Gew.-% SDS umflossen. Es konnten Core-Shell-Partikeln durch feines Abstimmen aller drei Ströme erzeugt werden.

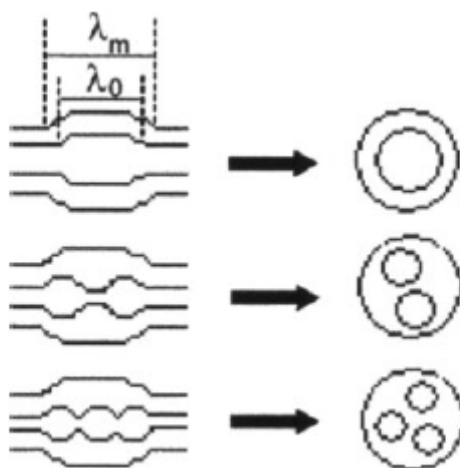


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Herstellung von Tropfen mit mehreren Kernen, wobei die innere Phase aus Silikonöl und die äußere Phase aus Monomerflüssigkeit besteht.^[31]

Sind die Kapillarwellenlängen der Monomer- und Silikonölphase gleich, erhält man eine unterschiedliche Anzahl an kugelförmigen Kernen aus Silikonöl (Abbildung 15). Werden diese in Phase gehalten, resultieren stumpfförmige Partikel. Eine Erniedrigung der Flussrate der wässrigen Phase führt bei konstant halten aller Parameter zur Bildung von kleineren Partikeln, wobei die Größe der Kerne und der Durchmesser der Schalen sich ebenfalls verkleinern. Wird dagegen die Flussrate der Silikonölphase erhöht, resultieren größere Kerne und dünnere Schalen (Abbildung 16).

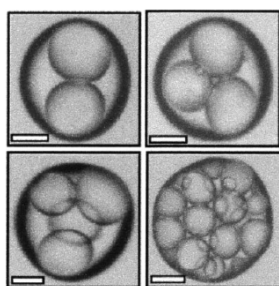


Abbildung 16. Core-Shell-Partikel, die mit unterschiedlichen Flussraten erzeugt wurden.^[31]

Somit konnte gezeigt werden, dass die Mikroreaktionstechnik einen einfachen Zugang zur Synthese von Polymerpartikeln mit komplexer Morphologie darstellt.

4.3.5 Strahlenzerfall zu nichtsphärischen Partikeln

Die Herstellung von nichtsphärischen Partikeln kann ebenfalls durch einen mikrofluidischen Chip erfolgen, indem die Polymerlösung in einem Nichtlösungsmittel als Alternative zur in-situ-Polymerisation gefällt wird. Dies kann z. B. einerseits durch die analoge Formgebung des

Mikrokanals erreicht, in dem die Monomersegmente während oder nach dem Tropfenbildungsprozess geführt werden. Eine andere Möglichkeit ist, die über die hydrodynamische Instabilität erzeugte Morphologie der dispersen Phase „einzufrieren“ (Formpräjudizierung).

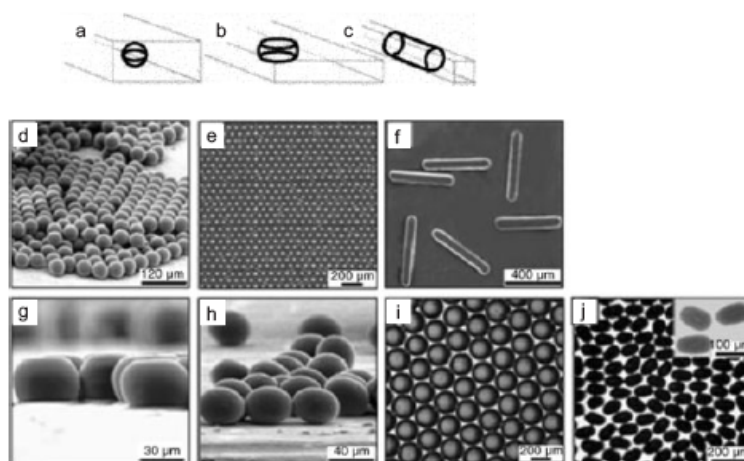


Abbildung 17. Darstellung der möglichen geometrischen Formen, die von einem Tropfen angenommen werden können: a) Kugelform (Breite und Tiefe des Auslasskanals überschreiten nicht den Durchmesser des Tropfens), b) Scheibenform (Reduzierung der Kanaltiefe), c) Zylinder (Reduzierung der Kanaltiefe und – breite). Lichtmikroskopie-Aufnahmen von Poly(TPG-D)-Partikeln: d) Mikrokugeln, e) Kristall aus Partikeln, f) Stäbchen, g) Scheiben, h) Ellipsoide; i) Agarose-Scheiben und j) Bismutlegierung-Ellipsoide.^[3]

Die erste Verfahrensvariante wurde von Xu et al.^[3] genutzt, um Partikel mit unterschiedlichen Formen herzustellen. Dabei wurden scheiben- oder zylinderförmige Polymerpartikel aus Poly(TPG-DA) durch Verringerung der Tiefe zugunsten der Kanalbreite in einem mikrofluidischen Fokussier-Chip erzeugt (Abbildung 17).

Dendukuri et al.^[32] verwendeten ein T-Stück, in dem ein UV-härtbares Harz zu pfropfenartigen Polymerpartikeln umgeformt wurde. Durch die Variation der Carrierfluid-Flussrate wird ein Übergang von pfropfenartigen zu sphärischen Partikeln erreicht.

4.3.6 Anwendungsbeispiel: Verkapselung von Proteinen in bioabbaubaren Polymermikrokapseln

Freitas et al.^[33] beschreiben die Herstellung proteinhaltiger bioabbaubarer Polymerpartikel mit einem Multilaminations-Interdigital-Mischer durch einen modifizierten Lösungs-Extraktions-Prozess. Die Polymerpartikel werden gebildet, indem eine durch den Strahlenzerfall mit dem Mikromischer erzeugte Polymer-Protein-Dispersion ausgefällt wird.

Polylaktid-coglykolid wurde auf diese Weise mit Modellproteinen wie Bovin Serum Albumin beladen. Es wurden Mikrokapseln zwischen 5 bis 30 μm isoliert (Abbildung 18).

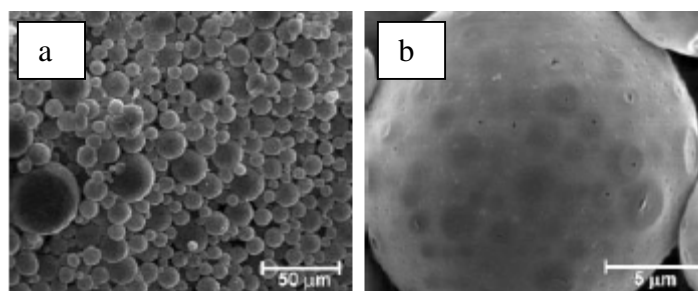


Abbildung 18. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen a) Übersichtsbild und b) einzelner Partikel.^[33]

Die Autoren heben die exzellente Reproduzierbarkeit der so hergestellten Polymerchargen trotz der relativ breiten Verteilung der Partikelgrößen hervor, welcher wahrscheinlich durch den scherinduzierten Zerfall zustande kommt. Die Größenverteilung war kaum vom Polymertyp, der Polymerkonzentration oder der nominalen BSA-Beladung sondern hauptsächlich vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. Die Partikelgröße konnte durch einfache und schnelle Variation der Flussraten in einem weiten Bereich verändert werden. Die Effizienz der BSA-Verkapselung lag größtenteils zwischen 75 und 85 % und die Ausbeuten bei 90 – 100%.

Die Vorteile des Mikromischers liegen in dem sehr kleinen Innenvolumen sowie der Möglichkeit zum einfachen Auseinanderbau der Anlage und damit dem verbundenen, relativ einfachen Reinigen. Außerdem sollte ein Konti-Betrieb leicht automatisierbar sein und dadurch wechselndem Bedarf gerecht werden. Eine Überführung in den Pilotenmaßstab ist durch eine Verschaltung mehrer Mischer (numbering-up) denkbar.

4.4 Industrielle Anwendung

4.4.1 Screening von Katalysatoren für die Ethylenpolymerisation

Von der Firma DOW, Midland/USA wurden Arbeiten zur Ethylenpolymerisation unter hohem Druck mit unterschiedlichen Metallocen-Katalysatoren (Constraint Geometry Catalysts, CGC, mit Cyclopentadienyl- oder Indenyl-Kernen) durchgeführt.^[34] Das Ziel der Studien war ein Screening von eingesetzten Materialien und Prozessbedingungen. Die Polymerisation sollte unter der äußerst genauen Einhaltung und dem Monitoring von Temperatur, Durchfluss, Injektionsvolumen und dem Systemdruck erfolgen. Hierfür wurde

eine Anlage konzipiert und aufgebaut, die als zentrales Reaktionselement den so genannten „Electrothermal Tubing-based Microreactor“ enthielt. Die Realzeit-Temperaturen wurden entlang des Reaktionsrohrs mittels hintereinander angeordneten Sensoren verfolgt. Es war möglich diese als Funktion der Verweilzeit und damit des Umsatzes zu postulieren. Solche Temperaturprofile spiegeln z. B. den Einfluss der laminaren Strömung wieder, wenn der injizierte Reaktandpuls sich entlang des Strömungsrohrs verbreitert.

Dass die Prozessbedingungen sehr genau eingehalten werden konnten, zeigt sich in sehr geringen Standardabweichungen der Experimente. Als Beispiel wird eine Abweichung von lediglich 1,6 % für die Temperatur angeführt. Aufgrund solcher Genauigkeit lassen sich leichter präzise Aussagen treffen. So wurde der Cyclopentadienyl-basierte Katalysator als die aktivste Spezies identifiziert. Auch die Anzahl der analysierten Test-Runs pro Tag (10) hat sich bei der Verwendung der Mikroreaktionsanlagen im Vergleich zu den etablierten Parr-Testreaktoren fast verdoppelt.

4.4.2 Synthese von Acrylharzen ohne hochmolekulare Anteile und Pilotierung

Schon 1998 hat die Firma Aventis (Frankfurt/Deutschland) freie radikalische Lösungsmittelpolymerisationen mittels Mikromischer in einem Pilotmaßstab durchgeführt.^[35] Trotz den ersten Schwierigkeiten wurde für die Polymerisation von Acrylharzen gefunden, dass die Bildung von hochmolekularen Anteilen ausbleibt, wenn dem eigentlichen Rohrreaktor ein Zehnfach-Interdigital-Mikromischer vorgeschaltet wurde. Die hochmolekularen und möglicherweise zum Teil vernetzten Polymere sind unlöslich und führen zu Ablagerungen auf den internen Strukturen des statistischen Mischers. Für den Prozess, bei dem der Mikromischer zum Einsatz kommt, wird dies nicht beobachtet. Auf der Basis dieser Studien (50 t pro Jahr) konnte ein Produktionsprozess für 2000 t pro Jahr (bei 8000 Betriebsstunden) mit 28 parallelen Mikromischern und vier konventionellen Rohrreaktoren entwickelt werden. Diese Verschmelzung von Mikro- und Makrotechnologie wird heute als ein Multiskalen-Prozess bezeichnet; „Mikro“ nur für jene Prozessabschnitte, die in besonderer Weise davon profitieren; die anderen werden konventionell ausgelegt. Aufgrund der verbesserten Leistung der heutigen Mikromischergenerationen ist zu erwarten, dass der gleiche Durchsatz bei deutlich geringerer Anzahl an Apparaten realisierbar wäre, was durch zahlreiche analoge Beispiele, auch aus der Industrie, belegt wird.

4.4.3 Produktionsnahe Entwicklung der Anlage für die Polykondensation von LED-Materialien

In einem öffentlich geförderten Projekt (POKOMI, 16SV1981, Projektträger: VDI/VDE/IT und BMBF) wird die Entwicklung einer mikroverfahrenstechnischen Anlage mit Steuerung und Online-Analytik zur Synthese polymerer, lichtemittierender Halbleiter für den Einsatz in Displays unterstützt. Das Ziel des Projekts ist es die ökonomischen und ökologischen Verbesserungen, die durch die Mikroreaktionstechnik im Vergleich zu etablierten Verfahren der chemischen Industrie entstehen, am Beispiel der Suzuki-Kupplungsreaktion auszuarbeiten und im nächsten Schritt diese in die industrielle Produktion zu überführen.

Der Entwicklungsprozess umfasst den Entwurf des produktionstauglichen, mikrotechnischen Verfahrens für die Optimierung und Durchführung der Suzuki-Kupplung. Nach dem Abschluss dieser Studien soll ein Prototyp einer entsprechenden μ VT-Pilotanlage entwickelt und unter produktionsnahen Bedingungen getestet werden. Allgemeine Aussagen zur Zuverlässigkeit, Standzeiten und Steuerbarkeit von μ VT-Analgen können abgeleitet werden. Auf den Prozessdaten basierende Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen sollen einen grundsätzlichen Vergleich der Mikroverfahrenstechnik mit konventionellen Produktionstechnologien der chemischen Industrie hinsichtlich des ökonomischen Nutzens, der Prozesssicherheit sowie der Prozessentwicklungszeit erlauben.

4.4.4 Pilotanlage für PMMA- Herstellung

Eine Pilotanlage für die freie radikalische Polymerisation von MMA wurde von Iwasaki und Yoshida mit einer Kapazität 10 t/a konzipiert und gebaut^[36]. Dafür wurden acht Mikroreaktorblöcke parallel angeordnet, wobei jeder Block drei Mikroreaktoren (5000 mm Innendurchmesser, 2 m Länge) in Serie enthält (Abbildung 19).

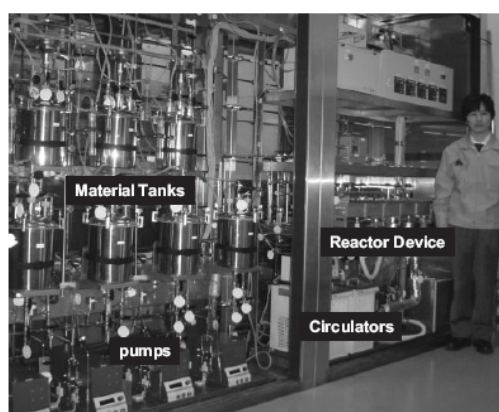


Abbildung 19. Pilotanlage für radikalische Polymerisation (im Bild: Dr. Takeschi Iwasaki, MCPT).^[36]

Die Ergebnisse dieser Pilotanlage (Polydispersität, Ausbeute) ähnelten denen eines einzelnen Reaktors. Dies zeigt, dass eine große Produktionsmenge durch Numbering up von mehreren Mikroreaktoren in diesem Fall möglich war. Damit konnte zum ersten Mal das Scale-up-Konzept für Mikroreaktionstechnik umgesetzt und validiert werden.

4.4.5 Synthese eines hochwertigen Kunststoffprodukts mittels eines mikrostrukturierten Reaktors

Über 300 t eines hochwertigen Produktes für die Kunststoffindustrie wurden in einer zehnwöchigen Produktionskampagne bei der Firma DSM Fine Chemicals GmbH, Linz/Österreich produziert, wobei der Reaktor vom Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Forschungszentrum Karlsruhe zur Verfügung gestellt wurde.^[9] Das Kernstück der neuen Anlage ist ein aus einer speziellen Nickel-Legierung gefertigter mikrostrukturierter Reaktor, der 65 cm lang sowie 290 kg schwer ist und einen Durchsatz von 1700 kg flüssigen Chemikalien pro Stunde ermöglicht (Abbildung 20).



Abbildung 20. Mikroreaktor (Mikroverfahrenstechnik (IMVT)) des Forschungszentrums Karlsruhe.^[9]

Im Inneren des Reaktors werden durch die Mikromischer die chemischen Substanzen zusammengeführt und in mehreren Mikrokanäle zur Reaktion gebracht. Die Wärme, die bei der Reaktion entsteht, wird in Sekundenschnelle über Mikrokanälen abgeführt. Der Mikroreaktor wird bei einem zentralen Reaktionsschritt eingesetzt, bei dem mehrere tausend Kilogramm gefährliche und korrosive Chemikalien zusammengebracht und vermischt werden müssen. Der Vorteil der Mikroreaktionstechnik im Vergleich zum konventionellen Verfahren lag in der Steigerung der Produktausbeute. Dies führte dazu, dass der Rohstoffverbrauch sowie die Abfallströme entsprechend gesenkt werden konnten, was die Wirtschaftlichkeit steigert und auch im Sinne einer Ökoeffizienzsteigerung positiv für die Umwelt ist. Außerdem wird durch den mikrostrukturierten Reaktor die Prozesssicherheit erhöht.

5 Grundlagen der Mikroverfahrenstechnik

5.1 Mikrofluidik

Da Mikroreaktionstechnik in der Regel kontinuierlich betrieben wird, ist das Verstehen der Mikrofluidik von grundlegender Bedeutung. Die Interpretation der Vorgänge ist aufgrund der schlechten Zugänglichkeit der lokalen Größen wie Temperatur und Druck oftmals fehlerhaft. Der Fehler resultiert aus der Betrachtung des gesamten Systems anhand von Ein- und Austrittstemperatur bzw. -druck. Gleichzeitig sind die Parameter und Phänomene für mikroskalierte Prozessführung nicht oder kaum erforscht, so dass sämtliche Erkenntnisse von makroskalierten Systemen stammen, was eine zusätzliche Fehlerquelle darstellt. Beispiele hierfür sind die relative Wandrauhigkeit, die axiale Wärmeleitung im Wandmaterial oder Wärmeverluste an die Umgebung.

Nachfolgend wird auf einige ausgewählte, wichtige mikrofluidische Aspekte eingegangen. Die ausführliche Darstellung würde den Umfang dieser Doktorarbeit sprengen und gleichzeitig geht es in erster Linie um die Anwendung der Mikroreaktionstechnik in der Synthese, um neue effektive Herstellungsmethoden auszuarbeiten oder neue Produkte zu entwickeln.

Für einphasige Strömungen in Mikrostrukturen sind folgende zentrale Parameter von Bedeutung: Kontinuumsannahme, Strömungsregime, Verweilzeitverteilung, Druckverluste und Einlauffeffekte.

Kontinuumsannahme: Für ein Fluid mit einem definierten thermodynamischen Zustand (Druck p und Temperatur T) geht man von einem Kontinuumszustand aus, wenn der kleinste Wandabstand δ_w der Strömungsgeometrie mindestens um den Faktor 100 größer als die mittlere freie Weglänge λ_M der Fluidmoleküle ist.

Für Gase wird die mittlere freie Weglänge nach Maxwell folgend berechnet:^[37]

$$\lambda_M = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot (r_{M1} + r_{M2})^2 \pi \cdot p} \quad \text{Gl. 1}$$

Für Helium mit dem Atomradius 130 pm ($r_{M1} = r_{M2}$) und den Standardbedingungen (1 bar, 298 K) kommt man nach Maxwell auf eine mittlere freie Weglänge λ_M von 0,15 μm . Die Kontinuumsannahme ist also für freien Wandabstand δ_w erst ab 15 μm gegeben. Da freie Wandabstände δ_w in die Mikroreaktionstechnik selten die Grenze von 15 μm unterschreiten und zudem mit größeren Molekülen als Helium wie z.B. Monomeren, Oligomeren oder

Polymeren gearbeitet wird, kann man von der Gültigkeit der Kontinuumsannahme als gegeben ausgehen.

Strömungsregime: Der Einfluss der Reibungskräfte nimmt mit abnehmenden Kanaldimensionen gegenüber den Trägheitskräften zu. Aus diesem Grund liegen in den Mikrostrukturen in der Regel laminare Strömungen vor. Die Reynolds-Zahl Re deckt den Bereich zwischen 10 und 100 ab. Turbulente Strömungen werden nur unter Inkaufnahme von vergleichsweise hohen spezifischen Druckverlusten realisiert. Der Übergang zwischen laminaren und turbulenten Strömungen findet in den hydraulischen glatten Röhren bei $Re = 2300$ ^[38] statt, in Mikrokanälen erfolgt er schon bei viel kleineren Zahlen nämlich von 200 bis 700.^[39, 40] Mit der abnehmenden Kanalweite verschiebt sich der Umschlagspunkt zu noch niedrigeren Werten.^[40] Die Erklärung dafür könnte in der höheren relativen Wandrauhigkeit in den Mikrokanälen im Vergleich zu Makrokanälen liegen.^[41]

Verweilzeitverteilung: Das parabolische Geschwindigkeitsprofil einer laminaren Strömung bewirkt in Makrostrukturen eine breite Verweilzeitverteilung mit starkem Tailing.^[38] Während des Durchströmens von Mikrostrukturen wird trotz der laminaren Strömung eine enge Verweilzeitverteilung beobachtet, die der eines idealen Strömungsrohres mit Pfropfenströmung nahe kommt^[42]. Dies wird durch den Ausgleich der radialen Konzentration durch die molekulare Diffusion im kleinen Querschnitt der Mikrokanäle erklärt. Die Relevanz der radialen Diffusion kann mit Hilfe der charakteristischen Diffusionszeit t_D abgeschätzt werden, die sich folgend berechnen lässt:

$$t_D = \frac{s_{Diff}^2}{D_M} \quad \text{Gl. 2}$$

Je größer das Verhältnis zwischen fluiddynamischer Verweilzeit und charakteristischer Diffusionszeit t_D im mikroverfahrenstechnischen Bauteil ist, desto größer wird der Einfluss der radialen diffusiven Quervermischung und umso enger wird die Verweilzeitverteilung. Wird die dimensionslose Kennzahl der Fourier-Zahl $F_0 = t/t_D$ gleichgesetzt, dann gilt die Bedingung $F_0 \gg 1$.

Da bei Gasen die Diffusionswege s_{Diff} ca. 1000 μm betragen, geht man in jedem Fall von einer engen Verweilzeitverteilung aus, wenn die fluiddynamische Verweilzeit im mikroverfahrenstechnischen Bauteil deutlich größer als 0,1 s ist. Bei Flüssigkeiten wird die Fourier-Zahl im Einzelfall anhand der Halbwertsbreite $\Delta t_{1/2}$ des Antwortsignals einer Stoßmarkierung (Direc-Puls)^[43] überprüft.

$$\Delta t_{1/2} = 0,0241 \cdot t \cdot F_0^{-0,151}$$

Gl. 3

Druckverlust:

Aufgrund von Reibungskräften, die im durchströmten Kanal auftreten, ergibt sich der Druckverlust Δp nach der folgenden Gleichung:

$$\Delta p = \lambda_R \cdot \frac{l}{d_H} \cdot \frac{\rho}{2} u^2$$

Gl. 4

wobei λ_R die Reibungszahl ist. Bei einer vollentwickelten, laminaren Strömung ist die Reibungszahl λ_R gemäß $\lambda_R = C/R_e$ umgekehrt proportional zur Reynolds-Zahl, wenn die Kontinuumsannahme (Hagen-Poiseuille-Strömung) gilt. Geht man von einem Kreisquerschnitt aus, so nimmt C einen konstanten Wert von 64 an.

Einlaufeffekte: Für eine laminare Strömung in einem Rohr mit dem Durchmesser d_R lässt sich die hydraulische Einlaufänge $l_{FE}^{[44]}$ nach folgender Formel abschätzen:

$$l_{FE} \approx R_e \cdot d_R / 32$$

Gl. 5

Im Allgemeinen wird der Wert von 300 für die Reynolds-Zahl in der Mikrotechnik nicht überschritten. Daher beträgt die hydraulische Einlaufänge maximal den 10-fachen Wert des Kanaldurchmessers. Mit anderen Worten kann der hydraulische Einlauf vernachlässigt werden, wenn die Kanäle ausreichend lang sind. Im Falle von überlagertem Stoff- und/oder Wärmetransport müssen noch zusätzlich der thermische Einlauf bzw. der Konzentrationseinlauf berücksichtigt werden.

5.2 Grundoperationen in der Mikroverfahrenstechnik

Es wird in der Mikroverfahrenstechnologie üblicherweise zwischen mechanischen und thermischen Grundoperationen unterschieden. Mechanische Grundoperationen dienen der Erzeugung, der physikalischen Umwandlung oder dem Transport disperser heterogener Systeme. Thermische Operationen umfassen die sowohl Auftrennung von Stoffgemischen, wobei Stofftransportvorgänge zwischen zwei oder mehreren, sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Phasen stattfinden, als auch die Wärmetransportvorgänge.

Eine umfassende Darstellung sämtlicher Eigenschaften der Mikroverfahrenstechnik ist aufgrund des Entwicklungsstandes nicht sinnvoll. Nachfolgend werden die Operationen in der Reihenfolge ihres Erforschungsstadiums behandelt, wobei mit dem an besten untersuchten Parameter begonnen wird.

Fluidische Wärmeübertragung

Die Wärmeüberträgerleistung q_v bezogen auf das Volumen des Prozessfluids wird nach folgender Formel berechnet:

$$q_v = k \cdot a_v \cdot \Delta T_m \quad \text{Gl. 6}$$

Die Wärmeüberträgerleistung ist also direkt proportional zu dem Wärmedurchgangskoeffizient k , der spezifischen, auf das Volumen des Prozessfluids bezogenen Wärmeüberträgerfläche a_v und der mittleren logarithmische Temperaturdifferenz ΔT_m zwischen Wärmeträger- und Prozessseite.

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_{\text{groß}} - \Delta T_{\text{klein}}}{\ln(\Delta T_{\text{groß}} / \Delta T_{\text{klein}})} \quad \text{Gl. 7}$$

Der Leistungsunterschied in der Wärmeübertragung zwischen dem Mikroreaktor und den Platten- bzw. Rohrbündel-Reaktoren kann anhand der Gleichung und 7 verdeutlicht werden. In allen Fällen wird von derselben mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz ausgegangen. Verwendet man die Werte aus Tabelle 2, um die Wärmeüberträgerleistung q_v (Gleichung 6) zu berechnen, so ist diese für die Mikrowärmeüberträger um den Faktor 1000 höher. Der Grund dafür ist ein um den Faktor 10 höherer Wärmedurchgangskoeffizient k und eine um den Faktor 100 größere spezifische Wärmeüberträgerfläche a_v .

Tabelle 2: Wärmeübertragungskoeffizienten k und spezifische Wärmeübertragung a_v für Mikro-, Platten- und Rohrbündelwärmeüberträger.^[45]

Parameter	Mikro- Wärmetauscher ($d_H = 100 \mu\text{m}$)	Platten- Wärmetauscher ($d_H = 10 \text{ mm}$)	Rohrbündel- Wärmetauscher ($d_H = 30 \text{ mm}$)
k (flüssig/flüssig) ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)	ca. 26 000	ca. 2 500	150–1 200
k (gas/flüssig) ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)	ca. 2 600	ca. 200	15–70
a_v (m^2m^{-3})	40 000	400	133

Der angegebene Wert für den Wärmedurchgangskoeffizienten von ca. $26\,000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ für einen Mikrowärmetauscher mit einem hydraulischen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ und Flüssigkeiten auf Prozess- und Wärmeträgerseite wurde experimentell und auch theoretisch bestimmt. Bei den theoretischen Rechnungen wird von einer vollentwickelten laminaren Strömung im Mikrokanal und einem limitierten Wärmeübertragungskoeffizienten auf der Prozessseite α_P ausgegangen. Die Nusselt-Zahl entspricht 4,36 so dass sich der Wärmeübertragungskoeffizient auf der Prozessseite α_P wie folgt ergibt:

$$\alpha_P = N_u \cdot \lambda_F / d_H = 4,36 \cdot \lambda_F / d_H \quad \text{Gl. 8}$$

Nimmt man als Fluid Wasser (Wärmeleitfähigkeit $\lambda_F = 0,61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), so kommt man beim hydraulischen Durchmesser von $100 \mu\text{m}$ auf den schon genannten Wert von $26000 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$. Für Gase auf der Prozessseite ergeben sich wegen geringerer Wärmeleitfähigkeit etwa um den Faktor 10 niedrigere Wärmeübergangs- bzw. Wärmedurchgangskoeffizienten (Tabelle 2).

Will man den Wärmedurchgang nochmals um mehr als einer Größenordnung^[46] verbessern, muss man die Nusselt-Zahl N_u über 4,36 erhöhen. Dies kann durch Strömungshindernisse – wie z.B. schachartig angeordneten Rippen – realisiert werden, indem in den Kanälen permanent Einlaufeffekte erzeugt werden.

Die axiale Wärmeleitung im Wandmaterial, die in der konventionellen Wärmeübertragung vernachlässigt werden kann, wird in Mikrowärmeüberträgern nicht vernachlässigt. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials führt zur starken Annäherung der wärmeträger- und prozesseitigen Fluidtemperatur. Die sehr geringe mittlere logarithmische Temperatur ΔT_m

führt gemäß Gleichung 6 zu einer drastischen Erniedrigung der Wärmeübertragungsleistung q_v bzw. des Wärmeübertragerwirkungsgrades ε . Die optimale Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials λ^W liegt bei etwa $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, wobei der Wärmeübertragerwirkungsgrad ε (Abbildung 21) maximal wird, was sowohl durch Experimente^[47] als auch durch Simulationen^[48] bestätigt wurde. Die zu geringere Wärmeleitfähigkeit des Wandmaterials limitiert den Wärmetransport ebenfalls, was die Absenkung des Wärmeübertragerwirkungsgrades zur Folge hat.

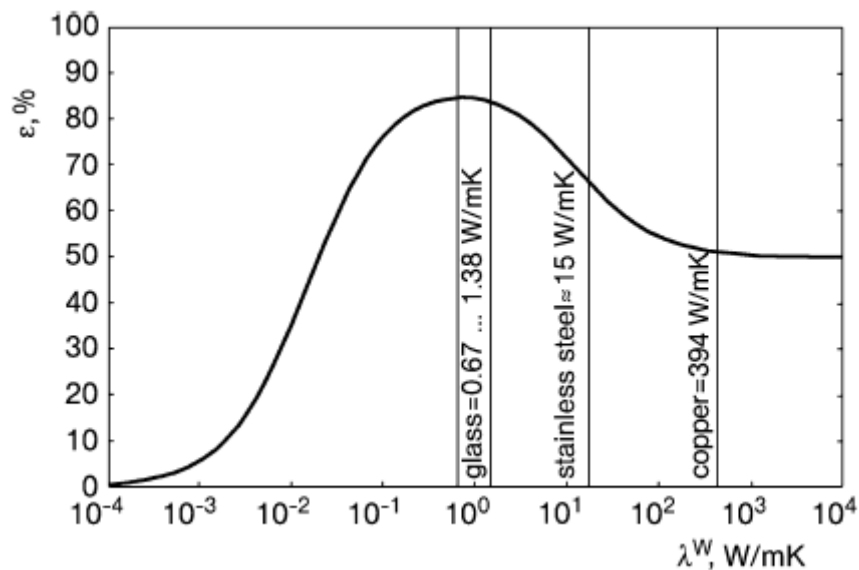


Abbildung 21: Wärmeübertragerwirkungsgrad ε in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit λ^W der Wand^[48].

Diese Überlegungen gelten streng genommen nicht für stark endotherme oder exotherme Umsetzungen. Bei solchen Prozessen erschwert die hohe axiale Wärmeleitung im Wandmaterial zusätzlich die Realisierung isothermer Bedingungen.

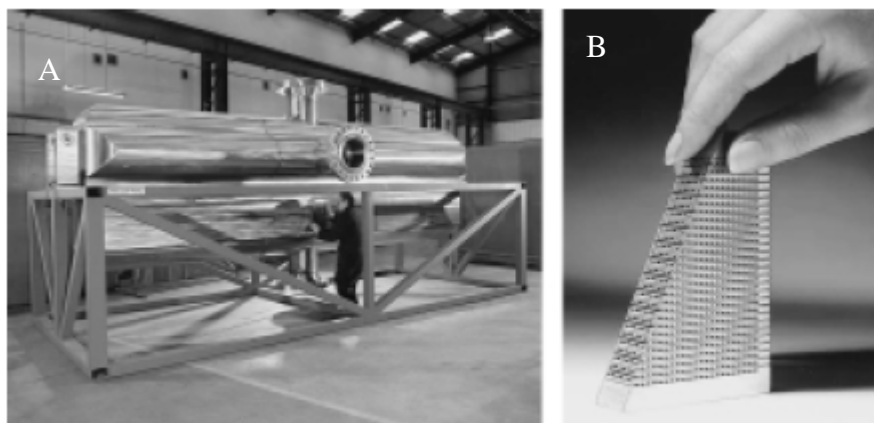


Abbildung 22. Mikrowärmeüberträger (A: Gesamtansicht, B: Ausschnitt aus der Mikrostruktur) [Quelle: FirmaHeatric].

Der Einzug der Mikrowärmetauscher bzw. Kryoreaktoren (Abbildung 22) hat schon in viele Anwendungsbereiche begonnen. Einige Beispiele hierfür sind:

- Chemische Produktion (Wärmeintegration, Verdampfen, Kondensieren),
- Erdölgewinnung (kompakte Wärmetauscher auf Erdölplattformen),
- Automobiltechnik (effiziente Motorkühlung, on-board H₂-Erzeugung),
- Informationstechnologie (z.B. Kühlung zukünftiger Hochleistungsprozessoren).

Mischen

In der Mikroverfahrenstechnik unterscheidet man zwischen einphasigen und mehrphasigen Mischprozessen. Werden zwei oder mehrere gasförmige bzw. zwei oder mehrere ineinander lösliche flüssige Komponenten im Idealfall bis auf die molekulare Ebene homogen vermischt, spricht man von einphasigem Mischen. Dagegen gehören das Dispergieren von Gasen in Flüssigkeiten und das Emulgieren von Flüssigkeiten zum mehrphasigen Mischen. Im Idealfall sind die Phasen bis auf die makroskopische Ebene homogen vermischt.

Beim einphasigen Mischen kommen folgende Mischer zum Einsatz:

Laminare Diffusionsmischer. Bei diesem Typ der Mischer erfolgt die Vermischung der Teilströme ausschließlich durch molekulare Diffusion senkrecht zu ihrer Hauptströmungsrichtung. Man geht von der nahezu vollständigen molekularen Vermischung aus, wenn die Verweilzeit t im Mischer mindesten in der Größenordnung der Diffusionszeit t_D für transversale Vermischung liegt, d.h. die Fourier-Zahl ($F_0 = t/t_D$) besitzt mindestens den Wert 1.

Laminare Diffusionsmischer gibt es in der Ausführung als T- oder Y-Mischer oder als so genannte Multilaminationsmischer. Beim T- oder Y-Mischer werden die beiden zu mischenden Teilströme, durch eine, wie der Name schon sagt, T- oder Y-förmige Anordnung einem Einzelkanal zugeführt. Der transversale Diffusionsweg s_{Diff} wird maßgeblich durch die Kanalbreite δ_k bestimmt. Die typische Kanalbreite liegt zwischen 100 μm und 1 mm, was für Gase Mischzeiten von weniger als 100 ms (Tabelle 3) bedeutet. Bei Flüssigkeiten sieht das Verhalten wegen der höheren Diffusionszeit anders aus. Die Mischzeiten liegen in diesem Fall bei einigen Minuten. Aus diesem Grund ist die Intensivierung des Mischvorganges z.B. durch strömungsinduzierte Quervermischung bei Flüssigkeiten notwendig.

Tabelle 3. Charakteristische Diffusionszeiten t_D in Abhängigkeit vom Diffusionsweg s_{Diff} für Gase und Flüssigkeiten.^[45]

Diffusionsweg s_{Diff} (μm)	Zeitkonstante der Diffusion τ_D	
	Gas (ms) ($D_M = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	Flüssigkeit (s) ($D_M = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
1000	100	1000
100	1	10
10	0,01	0,1

Bei Multilaminationsmischern (Abbildung 23) werden die zu vermischende Teilströme in einem Verteiler in eine Vielzahl von einzelnen Stromfäden unterteilt und am Austritt des Verteilers dann alternierend in Lamellen der Mischstrecke zugeführt.

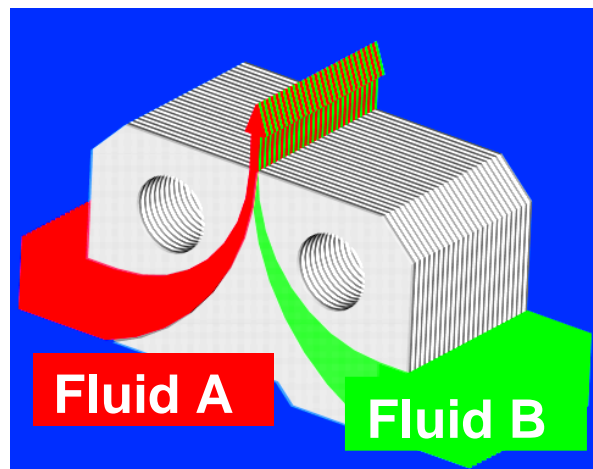


Abbildung 23. Mischerstruktur eines Multilaminationsmischers (Stapelmischer) [Quelle: Ehrfeld Microtechnik AG].

Die Geometrie des Mischers ist für die lateralen Abmessungen der Lamellen und damit den transversalen Diffusionsweg s_{Diff} verantwortlich. So können für Gase Mischzeiten von weniger als 1 ms realisiert werden. Bei Flüssigkeiten erreicht man mit den klassischen Multilaminationsmischern Mischzeiten im Sekundenbereich (Tabelle 2). Für manche Anwendungen ist dies nicht ausreichend (Abbildung 24), weshalb die Strömungslamellen nochmals zusätzlich geometrisch oder hydrodynamisch fokussiert werden. Bei der geometrischen Fokussierung erfolgt dies durch eine Verengung in der Mischstrecke^[49] und bei der hydrodynamischen Fokussierung durch zwei Seitenströme, die den Hauptstrom senkrecht anströmen und so die Strömungslamellen weiter komprimieren^[50]. Durch diese Maßnahmen können Mischzeiten bei Flüssigkeiten von bis zu 10 ms erreicht werden.

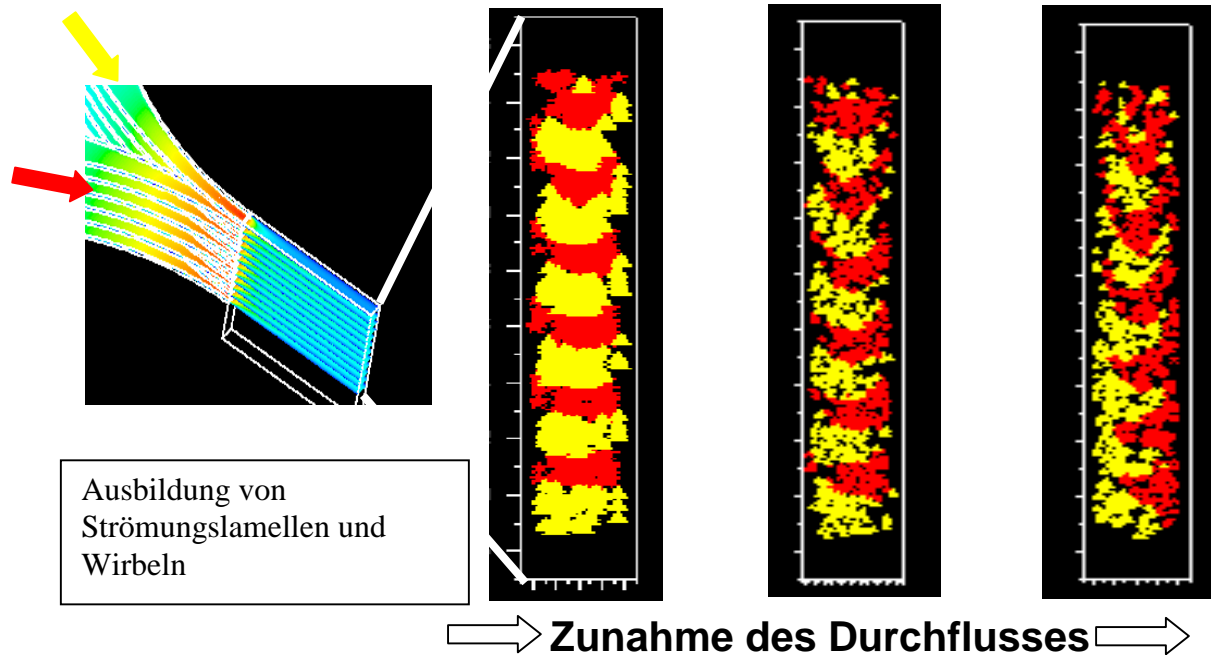


Abbildung 24. Mischvorgang in der CFD-Simulation ohne Diffusion [Quelle: Ehrfeld Microtechnik AG].

Laminare Diffusionsmischer mit konvektiver Quervermischung. Eine weitere Möglichkeit die Vermischung von Flüssigkeiten in Mikrokanälen zu beschleunigen, besteht in der Überlagerung von diffusivem Stofftransport mit konvektiven Stofftransportbeiträgen quer zur Hauptströmungsrichtung. Dafür sind Strömungsumlenkungen erforderlich, die z.B. über Einbauten der Sekundärstrukturen auf den Kanalwänden erzielt werden können. Die Ablösung der Strömungsgrenzschichten und die Ausbildung von laminaren Zirkulationsgebieten (Sekundärströmungen) wird durch die scharfe Strömungsumlenkung verursacht. Folgende Mischerdesigns wurden entwickelt, um diese Aufgabenstellung zu erfüllen:

Mikromischer mit spezieller Kanalführung. Eine Strömungsumlenkung von 90° wird für Zick-Zack-Kanäle mittels CFD-Simulation für eine Kanalweite von $400\ \mu\text{m}$ von Girault et al.^[51] vorhergesagt (Abbildung 25). Die kritische Reynolds-Zahl von etwa 80 muss überschritten werden, damit es zur Ausbildung der Sekundärströmungen kommt, die die Steigerung der Mischereffizienz von 85% auf 100% zur Folge haben. Die experimentellen Untersuchungen ergaben dagegen viel niedrigere kritische Reynolds-Zahlen von etwa 7. Dieses Ergebnis wurde auf die signifikante Wandrauhigkeit der Kanäle zurückgeführt, welche in der Simulation nicht berücksichtigt wurde.

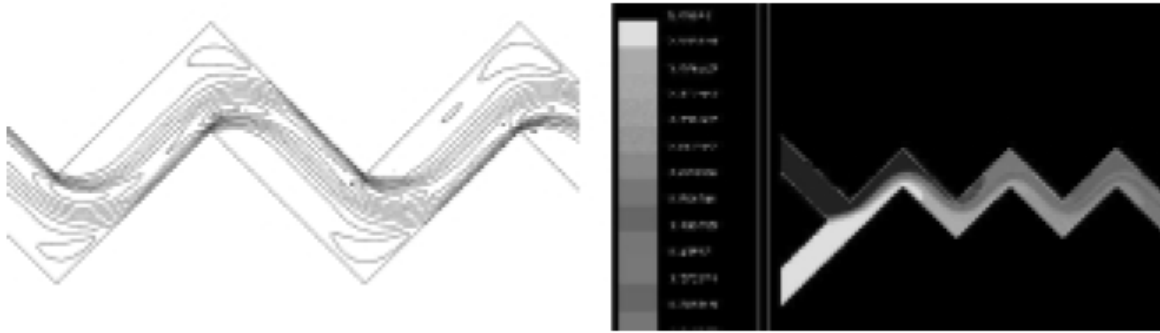


Abbildung 25. CFD-Simulation der Durchströmung einer Zick-Zack-Struktur ($\delta_K = 400 \mu\text{m}$, $P_e = 2600$, $Re = 133$, $u_{\text{max.}} = 5 \cdot 10^{-1} \text{ ms}^{-1}$)^[45] Links: Stromlinien. Rechts: Konzentrationsverteilung [Quelle: Ecole Polytechnique Federal de Lausanne].

Wird eine spezielle Kanalführung, wie es beim so genannten FZK-V-Mischer der Fall ist, realisiert. Die geometrisch vereinzelt Teilströme werden nicht streng parallel, sondern in einem Winkel zueinander zusammengeführt werden, so wird die Quervermischung zusätzlich durch einen konvektiven Beitrag unterstützt. Weißmeier et al.^[52] konnten bei ausreichend hohen Volumenströmen sogar das Auftreten von Turbulenzen am Mischeraustritt zeigen. Die Experimente und Simulationen belegten, dass die Mischgüte nicht mit der Diffusionszeit, sondern mit der kinetischen Energie der austretenden Flüssigkeit bzw. Gasströme korreliert.

Mikromischer mit Einbauten. In dem Bereich der Lab-on-the-Chip-Systeme wird an den Einsatz von Mixern mit Einbauten gedacht, deren Geometrie sich an den konventionellen Mixern orientiert.^[53] Die Herstellung von solchen Mischsystemen kann über Mikrostereolithographie erfolgen, bei welcher die dreidimensionalen Strukturen durch licht-induziertes Aushärten eines Polymers erzeugt werden.^[53] Dieses Verfahren ist wegen der beschränkten Präzision und dem hohen zeitlichen Aufwand, insbesondere wenn man an Mehrkanalsysteme denkt, nur bedingt anwendbar.

Mikromischer mit strukturierten Wänden. Die Strukturen, die an den Wänden der Mikrokanäle in einem Winkel von 45° bzw. 90° zur Hauptströmung angebracht werden, um einfache Sekundärstrukturen zu erzeugen, sind Riefen^[54] oder Stege^[55]. Die Riefen werden in den Kanälen beispielsweise durch Laserablation hergestellt und die Stege – zumindest im Falle von Folien – geprägt.

Beim Raupenmischer werden durch die rampenartigen Kanalwände Auslenkungen quer zur Strömungsrichtung erzeugt. Es tritt neben einer konvektiven Quervermischung das Split-Recombine-Prinzip auf.

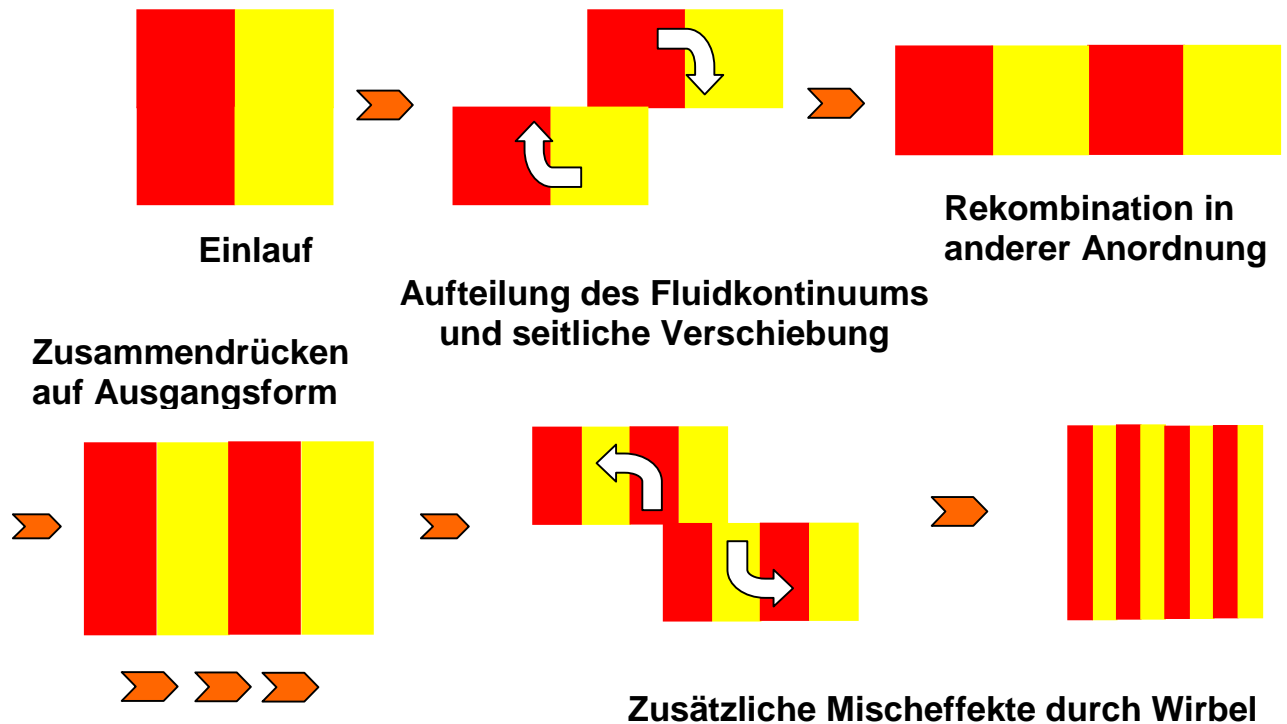


Abbildung 26. Mischung durch chaotische Advektion: Raupe nmischer (Mischprinzip) [Quelle Ehrfeld Microtechnik AG].

Das Split-Recombine-Prinzip zeichnet sich durch Stufen aus wiederkehrender Trennung und Zusammenführung von Strömen aus. Bei diesem Mischer verdoppelt sich die Anzahl der Lamellen nach jeder Rekombination, womit der Diffusionsweg (Abbildung 26) halbiert wird. Dieses Prinzip wird beim Raupe nmischer von Ehrfeld^[56] durch die spezielle Architektur der Kanalwände realisiert. Weitere Kanalführung, die zum gleichen Ergebnis führt, ist die gabelförmige Verzweigung des Hauptkanals auf zwei Teilkanäle, die anschließend wieder im nächsten Hauptkanal versetzt zusammengeführt werden.^[57] Diese Kanalanordnung wird lithographisch auf Silizium erzeugt.

Andere Mischertypen. Die Mischer (Mikrojetmischer, Prallmischer, Ultraschall-Mikromischer und Ventilmischer) wurden für spezielle Anwendungen entwickelt.

Im Mikrojetmischer werden zwei dünne Flüssigkeiten mit hoher Geschwindigkeit unter Ausbildung einer scheibenartigen Mischzone frontal zur Kollision gebracht. Bei Prallmischern werden sie dagegen unter einem bestimmten Winkel mit Y-förmiger Zusammenführung der Strahlen vermischt. Hessel et al.^[58] konnten zeigen, dass Mischer mit einer Düsenöffnung von 350 µm am effektivsten sind. Mikrojet- und Prallmischer werden eingesetzt, wenn es zu einer unerwünschten Bildung von Feststoffen kommt, die Anbackungen und Verblockungen der Mikrostruktur bewirken können.

In den Ultraschall-Mikromischer^[59] wurde eine piezoelektrische Keramikmembran integriert, die Schwingungen im Kilohertz-Bereich ausführt. So werden in einer 60 µm breiten Mischkammer Turbulenzen erzeugt, die eine schnelle Vermischung zur Folge haben. Der Einsatz von solchen Mixern wird durch deren Volumenstrom (wenige Mikroliter pro Minute) eingeschränkt.

Ventilmischer wurden für Fällungsreaktionen, bei denen Suspensionen mit hoher Anzahl an kleinen Feststoffpartikeln entstehen, konstruiert. In den Mischer (Abbildung 27) wurde ein Rückschlagventil integriert, welches das Zurückströmen und damit eine Fällung stromaufwärts der Mischzone verhindert. Das Rückschlagventil wird durch eine Feder verschlossen und öffnet sich erst, wenn der Druck im Eduktzulauf ansteigt. Es wird eine schmale Quellströmung erzeugt, die in die torusförmige Mischzone tritt. Das zweite Fluid wird durch die schmalen radial angeordneten Kanäle in die Mischzone geleitet. Die so erzeugte Suspension verlässt den Mischer auf dem direkten Weg ohne Totwasserzone und Umleitung, um so die Ablagerung von Partikeln zu vermeiden.

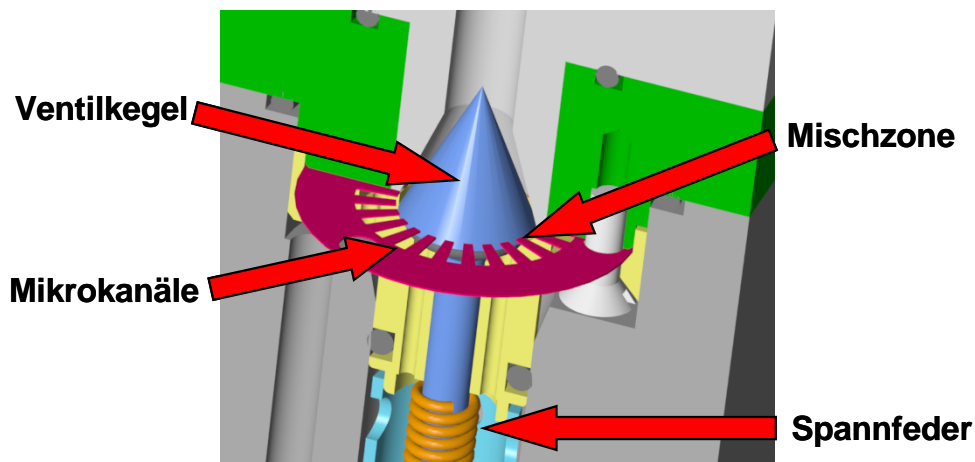


Abbildung 27. der Ventilmischer: Konstruktion [Quelle Ehrfeld Microtechnik AG].

Der Öffnungsdruck des Rückschlagventils wird durch die Vorspannung geregelt. Die radiale Anordnung der schmalen Kanäle wird durch eine dünne ringförmige Scheibe realisiert. Der Ventilmischer hat sich auch bei der Erzeugung von Emulsionen bewährt.

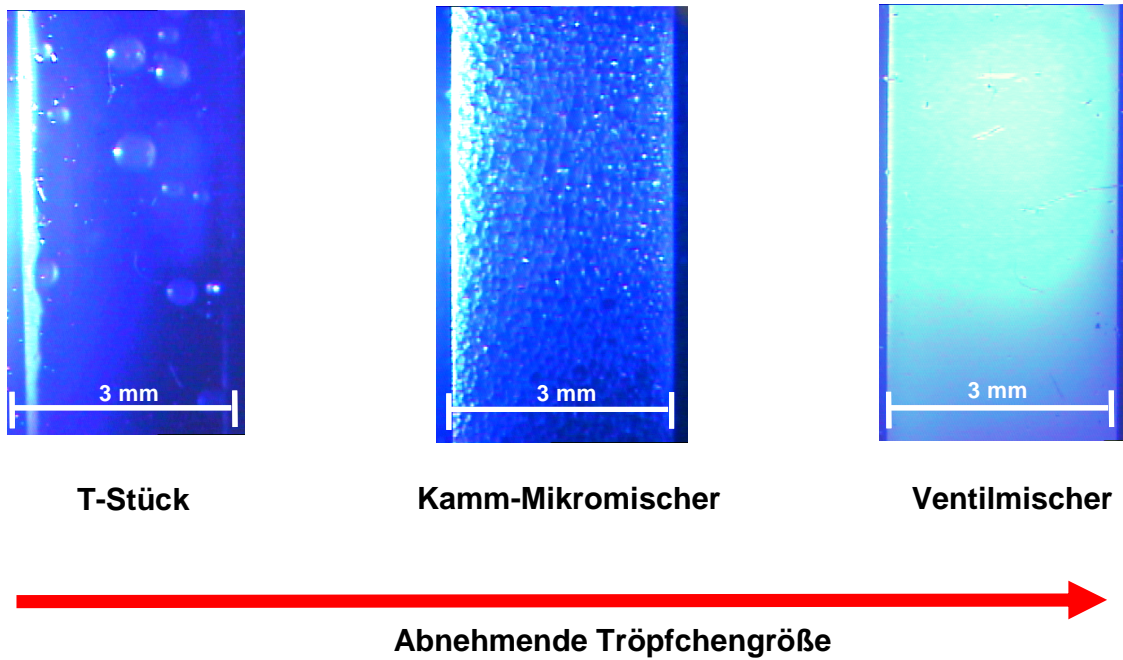


Abb. 10 Emulsionsbildung von Butylacetat in Wasser [Quelle Ehrfeld Microtechnik AG]

Die Phasen sind im Falle des Ventilmischers auf der makroskopischen Skala homogen vermischt, wogegen bei Kamm-Mischer und insbesondere beim T-Stück große Blasen entstehen, so dass man nicht von einer idealen Emulsion sprechen kann.

5.3 Mikroreaktoren

Hohe Wärmeübertragungsleistung. Das thermische Verhalten von chemischen Reaktionen wird durch folgende dimensionsbehafteten Größe beschrieben:

- Spezifische Wärmeabfuhrleistung (WAL): Definition siehe Gleichung 6
- Spezifisches Wärmeerzeugungspotenzial (WEP):

$$q_{R0} = \rho_{Sch} \cdot r(T_0) \cdot \Delta H_R = \rho_{Sch} \cdot k(T_0) \cdot \prod_i c_{i0}^{n_i} \cdot \Delta H_R \quad \text{Gl. 9}$$

- Temperatursensitivität (TS, Arrheniuszahl γ_j der Reaktion j)

$$\gamma_j = \frac{E_A}{R \cdot T_0} \quad \text{Gl. 10}$$

Vergleicht man die Mikroreaktoren mit konventionellen Reaktoren, kommt man zu der Erkenntnis, dass die Bildungstendenz von sogenannten hot-spots bei Reaktionen mit großem Wärmeerzeugungspotential enorm verringert wird oder komplett ausbleibt. Die nahezu isotherme Bedingungen lassen sich so im Mikroreaktor prinzipiell an jedem Reaktionsort und

zu jeder Reaktionszeit realisieren. Diese Tatsache kann zur Steigerung der Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) auf verschiedene Art und Weise genutzt werden:

Ø *Höhere RZA durch höhere mittlere Reaktionsgeschwindigkeit.* Bei sehr stark exothermen Reaktionen ist man bei einem polytropen Reaktor häufig gezwungen, das WEP durch niedrige Eintrittstemperaturen T_0 bei kontinuierlichen bzw. durch niedrige Starttemperatur T_0 bei diskontinuierlichen Reaktoren zu beschränken. Die Geschwindigkeitskonstante $k(T_0)$ am Reaktoreingang wird dadurch herabgesetzt, damit die Reaktion unter Kontrolle gehalten werden kann (siehe Gl. 9). Im Mikroreaktor wird eine stark exotherme Reaktion unter isothermen Bedingung betrieben, dabei ist die Reaktionstemperatur höher als die mittlere Temperatur eines polytropen Reaktors. Die kryogen durchgeführten metallorganischen Reaktionen können im Mikroreaktor schon bei Raumtemperatur oder sogar noch höheren Temperaturen beherrscht werden.

Ø *Höhere RZA durch größere Selektivität.* Bei Reaktionen, an die Parallel- und Folgeschritte anschließen, und ausreichender Temperatursensitivität der Teilreaktion j des Reaktionssystems kann durch optimale isotherme Reaktionstemperatur eine maximale Selektivität erreicht werden. In konventionellen Reaktoren ist die Bildung von schon erwähnten hot-spots nicht zu vermeiden, was zu Selektivitätsverlusten führt.

Ø *Höhere RZA durch bessere Ausnutzung des Reaktionsvolumens.* Will man eine stark exotherme Reaktion in einem konventionellen Reaktor beherrschen, gelingt dies oft nur durch das Verdünnen mit Lösemittel (Flüssig-Reaktion) oder Arbeiten unter Inertgasen (Gas-Reaktion). So wird im Falle heterogen katalysierter, stark exothermer Reaktionen das Katalysatorbett mit Inertmaterial verdünnt oder es werden weniger aktive („gebremste“) Katalysatoren eingesetzt. Dadurch wird die Erniedrigung der Größen c_0 , ρ_{Sch} , oder k (siehe Gl. 9) bewirkt, was gleichzeitig die Reduzierung des WEPs zur Folge hat. Im Mikroreaktor kann im Idealfall auf diese Maßnahmen verzichtet werden.

Ø *Höhere RZA durch längere Standzeiten.* Die heterogenen Katalysatoren machen beim Herstellungsprozess oft einen großen Anteil an den Kosten aus. Die Verlängerung der Standzeiten führt deshalb zu niedrigeren Produktionskosten. In konventionellen Reaktoren sind hot-spots für die Deaktivierung des Katalysators durch Sinterung, Verkokung oder Sublimation von Katalysatorkomponenten verantwortlich.

Das aus seiner hohen WAL resultierende Potential des Mikroreaktors wird durch folgendes Beispiel^[45] verdeutlicht: Bei dem Gas auf der Prozessseite werden Wärmedurchgangskoeffizienten k von etwa $2600 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ (siehe Tab. 1) erreicht. Mit einer spezifischen, auf das Prozessfluid bezogenen Wärmetauscherfläche von $40000 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$

(entspricht einer Kanalweite von 100 μm) und einer angenommen mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz von 10 K ergibt sich eine WAL von 1000 kJmol^{-1} (z.B. Verbrennungsreaktionen), dann können noch extrem schnelle homogene Reaktionen mit einer Geschwindigkeit bis zu 1000 $\text{molm}^{-3}\text{s}^{-1}$ beherrscht werden. Geht man von einem gasförmigen Reaktanden bei 1 bar und 473 K „in Substanz“ aus, so kommt man gemäß der Gleichung

$$\tau_R = \frac{c_0}{r_0} \quad \text{Gl. 11}$$

auf eine Zeitkonstante der Reaktion τ_R von etwa 26 ms.

Hohe Mischleistung.

Wird bei dem Reaktionssystem eine maximale Selektivität für das Zielprodukt bei einer bestimmten Stöchiometrie erreicht, kann man in einem Mikromischer durch schnelle Vermischung eine Selektivitätssteigerung erreichen. Als Voraussetzung dafür muss die Mischzeit τ_M dabei kleiner als die Zeitkonstante der Reaktion τ_R (Gleichung 11) sein. Sehr hohe Selektivitätssteigerungen und damit höhere Ausbeuten werden erreicht, wenn die Reaktion zudem noch sehr stark exotherm verläuft. Bei solchen Systemen ist man aus Gründen der begrenzten Wärmeabfuhrleistung WAL gezwungen, einen Reaktionspartner im konventionellen Batch-Verfahren langsam zuzugeben oder im kontinuierlichen Betrieb einen Reaktionspartner im Kreuzstrom zuzuführen. Selektivitätseinbußen werden dann zwangsläufig in Kauf genommen. Im Mikromischer können die Reaktionspartner aufgrund der hohen Wärmeübertrager- und Mischleistung mit optimaler Stöchiometrie in einer Stufe zusammengeführt werden.

Enge Verweilzeitverteilung

Handelt es sich um ein System, bei welchem das Zielprodukt Folgereaktionen mit Edukten eingeht, ist eine enge Verweilzeitverteilung (z.B. Pfropfenströmung) Voraussetzung für hohe Selektivitäten. Geht man von einem diskontinuierlich betriebenen Rührkessel aus, sind die Flüssigphasen weitgehend ideal vermischt, somit ist die enge Verweilzeitverteilung im Allgemeinen auch in diesem Reaktortyp gegeben. Beim kontinuierlich betriebenen Rohrreaktor sorgen die turbulenten Strömungsbedingungen ohnehin bereits für eine enge Verweilzeitverteilung. Somit bringt die Mikroreaktionstechnik in diesem Punkt keinen nennenswerten Vorteil. Die enge Verweilzeitverteilung ist also im Allgemeinen ein Muss, um die Prozessführung kontrollieren zu können.

6 Anionische Polymerisation

6.1 Homopolymerisation von Styrol

Bei vielen chemischen Reaktionen (insbesondere bei stark exothermen) kommt es bei der Prozessführung in erster Linie auf die effektive Wärmeübertragungsleitung und schnelle Vermischung der Komponenten an. Diese Effekte sind für bessere Selektivität und Ausbeuten verantwortlich, was für kontinuierliche Prozesse in der Industrie von großer Bedeutung ist.

Die Massenproduktion von Polystyrol wird industriell zur Zeit in kontinuierlichen Rührkesseln, eventuell auch in Rührkesselkaskaden, thermisch initiiert in Form einer radikalischen Polymerisation durchgeführt. Bei Umsätzen von ca. 80% wird die Reaktion aufgrund der erhöhten Viskosität, welche die thermische Kontrolle erschwert und damit ein Runaway verursachen kann, abgebrochen. Das verbliebene Monomer wird der Reaktionsmischung entzogen und erneut in dem Prozess zurückgeführt. Das erhaltene Polystyrol wird direkt in Extrudern aufgeschmolzen oder zu Granulat verarbeitet.^[60]

Betrachtet man dieses Verfahren vom ökonomischen Standpunkt, so stellt man fest, dass es, was die einzusetzenden Chemikalien betrifft sehr kostengünstig ist, da neben dem Monomer (Styrol) weder Initiator noch Lösungsmittel benötigt werden. Allerdings ist die vollständige Entfernung von Styrol, das gesundheitsschädlich ist und aus diesem Grund nicht im Endprodukt vorkommen darf, notwendig. Für die Isolierung des Monomers aus dem Polymer wird ein eben so hohes Vakuum benötigt, wie es auch erforderlich wäre, um Lösungsmittel oder Additive – zum Beispiel Amine - zu entfernen. Die so zurückgewonnenen Chemikalien können wieder in den Prozess geführt werden. Zudem bietet die konventionelle Methode nur eingeschränkte Kontrolle über die Molekulargewichte und deren Verteilung und ermöglicht nicht die Synthese von innovativen Materialien wie Makromolekülen mit komplexen Architekturen oder Additive für Standardpolymere wie z. B. PMMA, PS, PE.

Um die anionische Polymerisation auch in industriellen Prozessen ökonomisch einsetzen zu können, wurden bereits einige Anstrengungen unternommen. Das Ziel war diese in kontinuierlicher Weise führen zu können. Eine auf RIM (reaction injection molding) basierende Methode, die auch die Möglichkeit bietet, mit Divinylbenzol^[61] zu vernetzen, wurde von Barlow et. al entwickelt.^[62] Bei diesem Verfahren werden die Edukte (Styrol und Initiator) direkt in die Gussform injiziert und im Sinne einer Massenspolymerisation zum fertigen Produkt auspolymerisiert. Dabei ist vor allem das Ziel verfolgt worden, elektrische Bauteile direkt einzukapseln. Es wurden auch Untersuchungen von Micheali et al.^[63] zur direkten Zuführung der Edukte in einen Doppelschneckenextruder durchgeführt, um die

Herstellung und direkte Verarbeitung des Polymers kontinuierlich sowie in einem Schritt zu ermöglichen.

Durch den Einsatz der Mikroreaktionstechnik bei so stark exothermen Reaktionen wie der anionischen Polymerisation verspricht man sich eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute aufgrund der besseren Wärmeübertragung, d.h. die Polymerisation findet bei hohen Konzentrationen, ohne Zusatz von Additiven statt. Ein weiterer Vorteil, der die Mikroreaktoren so interessant erscheinen lässt, ist der flexible Aufbau der Anlage, die an die neu gestellten Aufgaben aufgrund der modularen Bauweise einfach und schnell angepasst werden kann. Auch sicherheitstechnische Aspekte wie die Toxizität der eingesetzten Chemikalien oder der Runaway-Effekt dürfen nicht vernachlässigt werden.

Runaway-Effekt: Ein mögliches „Durchgehen“ eines Reaktors wird maßgeblich von drei Kenngrößen spezifische WAL (Wärmeabfuhrleistung), WEP (spezifisches Wärmeerzeugungspotenzial), und TS (Temperatursensitivität) bestimmt. Barkelew^[64] hat schon 1959 auf Basis analoger, aber dimensionsloser Kenngrößen ($N = WAL$, $S = WEP$), ein nach ihm benanntes Diagramm entwickelt (Abbildung 28), mit dessen Hilfe zwischen stabilen (insensitive) und nicht-stabilen (sensitive) Betriebsbereichen unterschieden werden kann.

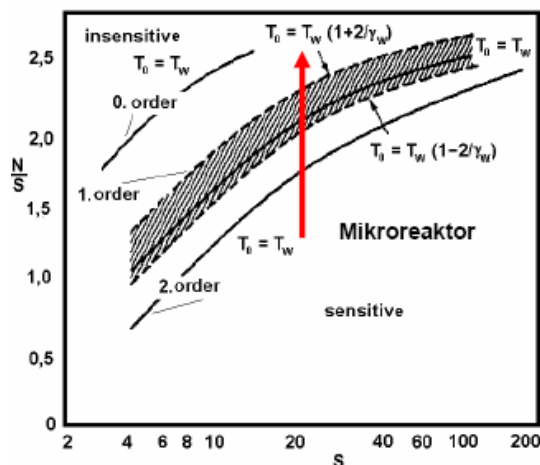


Abbildung 28. Barkelew-Diagramm [Quelle Vorlesung, Prof. Emig, Technische Chemie, Universität Erlangen-Nürnberg].

Durch die höheren Werte für WAL, die im Mikroreaktor realisiert werden können, erreicht man dort Betriebszustände (z.B. höhere Konzentration von Edukten), bei denen in konventionellen Reaktoren ein „Durchgehen“ auftreten würde.

Toxische Reaktionssysteme. Das Flüssigkeits- und Gasinventar beträgt nur einige Milliliter im Vergleich zur einigen Liter oder sogar Kubikmetern bei konventionellen Reaktoren. Aus diesem Grund ist das Gefahrenpotenzial durch toxische Reaktionssysteme beim Einsatz von

kontinuierlich betriebenen Mikroreaktoren deutlich geringer. Dies wird zusätzlich durch die dezentrale („point-of-use“) Produktion bzw. Produktion nach Bedarf („on-demand“) gesenkt. Beispiele hierfür sind die Phosgen-Herstellung sowie die Phosgenierungsreaktionen von Aminen zu Isocyanaten.

6.1.1 Batch Polymerisation

Um die Vorteile der Mikroreaktionstechnik aufzeigen zu können, wurden die Polymerisationen auch im Batch durchgeführt und die Ergebnisse aus beiden Verfahren gegenübergestellt.

Die kinetische Studie der konventionellen Methode wurde gewonnen, indem man die Styrol-Lösung mit definierter Menge an Initiator (s-BuLi) versetzte. Nach bestimmter Zeit wurde das Polymer ausgefällt, die Ausbeute sowie das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung bestimmt. Zusätzlich wurde die Temperatur als Variable betrachtet, um eine Aussage über den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das System machen zu können.

Wie schon im Theorieteil besprochen, muss die Initiierung in so unpolaren Lösungsmittel wie Cyclohexan aufgrund der Aggregation von s-BuLi bei höheren Temperaturen (40 °C) stattfinden. Deswegen wurden die Versuchsreihen bei 40 °C und 50°C durchgeführt.

Um die Effizienz der Polymerisation zu erhöhen, wurde auf den Einsatz von Additiven wie TMEDA sowie auf das Arbeiten bei geringerer Konzentration verzichtet. Als erstes wurde Styrol bei 50 °C polymerisiert, wobei folgende Umsätze, Molekulargewichte und Polydispersitäten ermittelt wurden.

Tabelle 4. Synthetisierte Polystyrol-Proben bei 50 °C und $c = 3 \text{ mol/L}$ (Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: s-BuLi, $M(\text{theor.}) = 1,04\text{e}4 \text{ g/mol}$).

t_R [min]	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
17	2,72 g (100%)	1,2551e4	1,3078e4	1,04
15	2,59 g (95%)	8,3338e3	8,6957e3	1,04
13	2,70 g (99%)	6,3349e3	6,8557e3	1,07
10	2,68 g (98%)	6,8197e3	7,0163e3	1,03
7	2,66 g (97%)	8,4134e3	8,9982e3	1,07
5	2,57 g (94%)	5,1843e3	5,8577e3	1,13

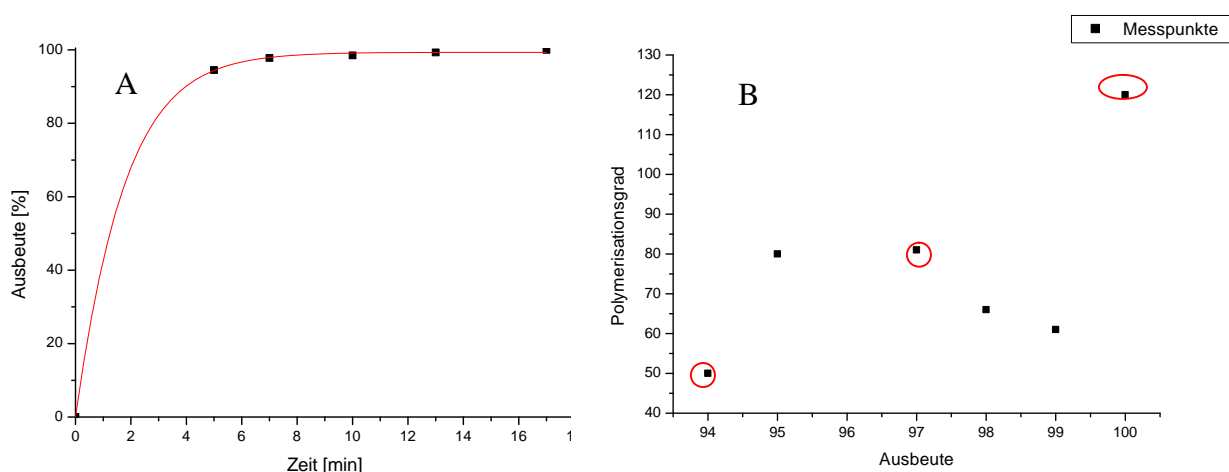
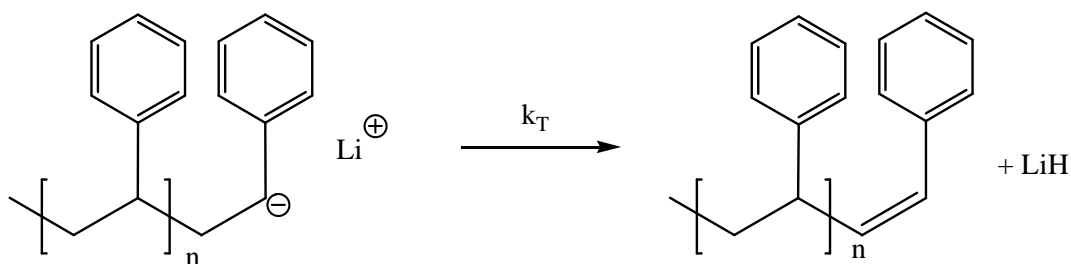


Abbildung 29. A: Zeit-Umsatz-Kurve und B: Auftragung des Polymerisationsgrads gegen Ausbeute (Datensatz Tabelle 4).

Trotz der viel versprechenden Polydispersitäten kann in diesem Fall nicht von einer lebenden Polymerisation ausgegangen werden. Die scheinbar vom Zufall gesteuerten Schwankungen im Molekulargewicht (Abbildung 29) lassen sich nicht ohne weiteres erklären. Sogar wenn nur durch die markierten Werte (Abbildung 29) eine Ausgleichsgrade gelegt würde, würde für die Ausbeute von 0 % ein Polymerisationsgrad von über 40 beobachtet. Der Grund für das nicht lineare Verhalten kann auf die Nebenreaktion, die bei Temperaturen ab 65 °C zum Tragen kommen, zurückführt werden.



Schema 4. β -H-Eliminierung am Ende einer aktiven Polystyrolkette

Trotzt der besseren Fähigkeit zur Delokalisierung der negativen Ladung ist Polystyrollithium aufgrund des geringen Assoziationsgrades thermisch recht instabil. Vergleicht man den Aggregationsgrad der unterschiedlichen Lithiumorganyle, so stellt man dessen Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren fest. Je sterisch anspruchsvoller der organische Rest ist, desto kleiner werden die Assoziat in Kohlenwasserstofflösungen. So liegt *s*-Butyllithium in Cyclohexan noch als ein Tetraeder vor, während Polystyrollithium nur zu Dimeren assoziiert (Abbildung 30).

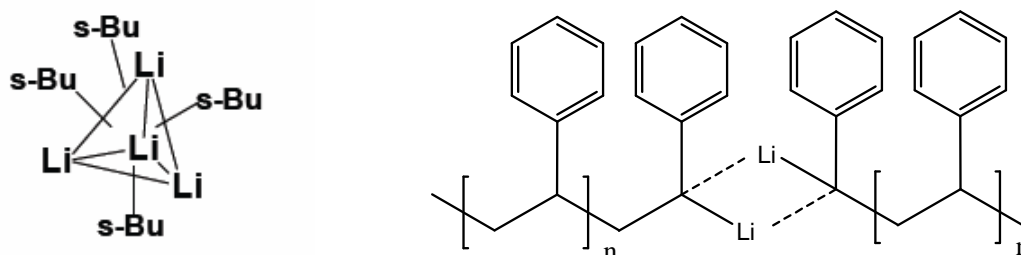


Abbildung 30. A: Anordnung der Lithiumatome in einem tetrameren^[65] (links, *s*-BuLi) und einem dimeren (rechts, Styrolanion) Assoziat als Lösungsmittel Cyclohexan.

Kern et al. haben bei der Polymerisation von Styrol in Hexan und Cyclohexan ab einer bestimmten Temperatur eine Abbruchreaktion^[66] unter Freisetzung von Lithiumhydrid (Schema 4) beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Abbruchreaktion vergrößert sich im Temperaturintervall von 65 bis zu 120 °C nahezu um den Faktor zehn ($k_T = 1,3 \text{ h}^{-1}$ bei 120 °C). Bei der Batch-Polymerisation ($T_R = 50 \text{ °C}$, Tabelle 4) wurde kurz nach der Initiierung das Sieden des Reaktionsgemischs detektiert. Die weiteren Untersuchungen (Polymerisation und die Beobachtung der Temperaturentwicklung mittels IR-Sensor in CEM Discover) brachten hervor, dass der Siedepunkt bei 80 °C lag. Dies ist auf den schlechten Wärmetransport zurückzuführen, welcher das Auftreten der Abbruchreaktion in Form einer β -H-Eliminierung am Ende einer aktiven Polystyrolkette ermöglicht.

Eine weitere mögliche Nebenreaktion bei der Polymerisation von Styrol in Benzol bei 20 °C also ohne Zugabe weiterer Additive ist mit der Übertragung von lebenden Kettenenden auf das Monomer (Abbildung 31) gefunden worden,^[67] wobei für dieses System die Kettenübertragungskonstante von $C_M = 1,3 \times 10^4$ bestimmt wurde.

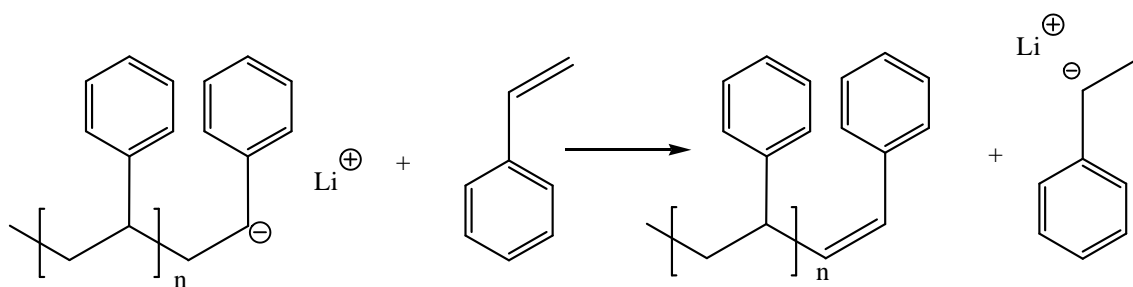


Abbildung 31. Übertragungsreaktion von Polystyrolanion auf Monomer.

Bei der lebenden Polymerisation sollen die Ketten aktiv bleiben, d. h. durch die erneute Zugabe des Monomers kann das Molekulargewicht erhöht werden. Um den endgültigen Beleg für oder gegen den leben Charakter der Polymerisation von Styrol unter den angeführte Bedingungen ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c = 3\text{ mol/L}$) anzuführen, wurde erneut Styrol zugegeben. Das erhaltende Polymer zeigte eine bimodale Verteilung (Abbildung 32), d.h. nicht alle Ketten sind über den betrachtenden Zeitraum aktiv.

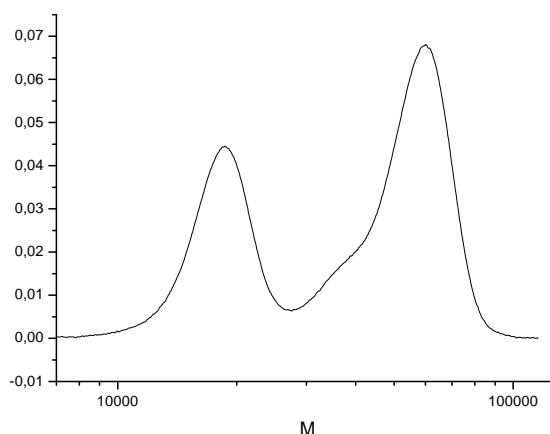


Abbildung 32. GPC-Elugramm nach erneuter Zugabe von Styrol.

Die Polydispersität des untersuchten Polymers lag bei 1,34 ($M_n = 31600\text{ g/mol}$), was eine relativ enge Molekulargewichtsverteilung trotz des beobachtenden GPC-Elugramms (Abbildung 32) darstellt. Wird die Polymerisation dagegen bei tieferer Temperatur ($T_R = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) und geringeren Konzentration ($c = 2\text{ mol/L}$) durchgeführt, werden für unterschiedliche Reaktionszeiten folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 5. Synthetisierte Polystyrol-Proben bei 40 °C und $c = 2 \text{ mol/L}$ (Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: $s\text{-BuLi}$, $M(\text{theor.}) = 6,800\text{e}4 \text{ g/mol}$).

t_R [min]	Ausbeute	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
20	1,78 (98%)	5,7821e3	6,2322e3	1,07
17	1,81 (100%)	6,8971e3	7,1289e3	1,03
15	1,78 (98%)	6,1179e3	6,5814e3	1,08
13	1,75 (96%)	6,2928e3	6,8368e3	1,08
10	1,79 (98%)	6,4081e3	6,9593e3	1,09
5	1,58 (87%)	6,0559e3	7,1814e3	1,18

Die Polydispersitäten sind auch in dem Fall gut wie in der ersten Versuchsreihe. Wird der Polymerisationsgrad gegen die Ausbeute bzw. diese gegen die Zeit aufgetragen, wird für die lebende Polymerisation typisches Verhalten (Abbildung 33) beobachtet.

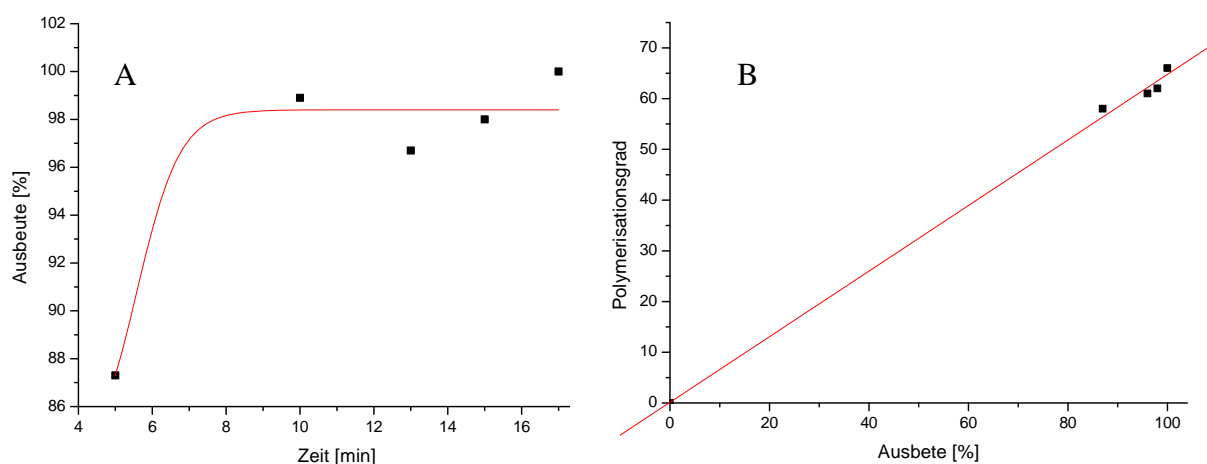


Abbildung 33. A: Zeit-Umsatz-Kurve und B: Polymerisationsgrad gegen Ausbeute (Datensatz Tabelle 5).

Der Polymerisationsgrad nimmt linear mit der Ausbeute zu, d. h. es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung. Es ist also möglich eine lebende, anionische Polymerisation von Styrol unter bestimmten Bedingungen zu realisieren, wobei die Raum-Zeit-Ausbeute der Reaktion geringer wird. Als letztes betrachtet man die Initiatoreffizienz der beiden Reihen, so werden die Unterschiede der beiden Ansätze verglichen (Abbildung 34).

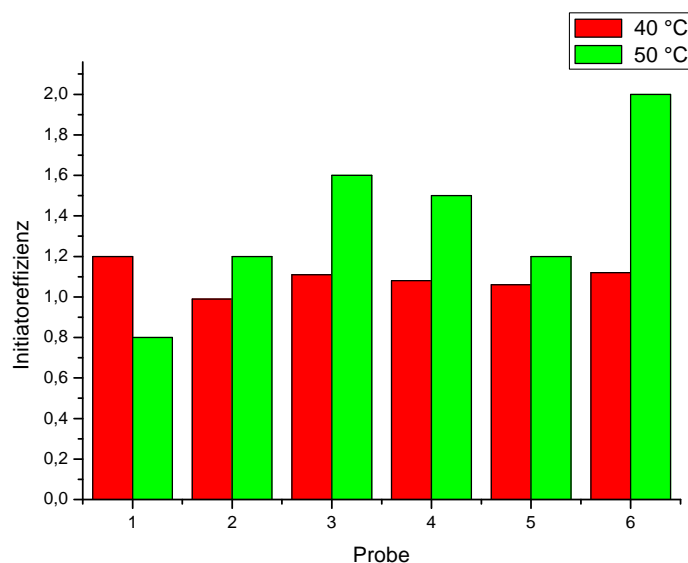


Abbildung 34. Initiatoreffizienz der beiden Batch-Ansätze.

Die Effizienz des Initiators sollte bei einer lebenden Polymerisation 1 sein, da die Anzahl der Ketten während der gesamten Reaktionen konstant bleibt, was für die zweite Reihe zutrifft (Abbildung 34). Aufgrund der besprochen Nebenreaktionen schwankt die Initiatoreffizienz für die Ansätze bei 50 °C zwischen 0,8 und 2, so dass in diesem Fall nicht von einer abbruchs- und übertragungsfreien Polymerisation ausgegangen werden kann. Ist der Wert für Initiatoreffizienz unter 1, wird dies auf die Übertragungsreaktion zurückgeführt. In diesem Fall werden durch die Übertragung neue Ketten gestartet, so dass das erhaltende Molekulargewicht im Vergleich zu dem theoretischen bei gegebener Monomerkonzentration sinkt. Bei der Initiatoreffizienz über 1 finden dagegen zum größten Teil die Abbruchsreaktionen statt. Das tatsächliche Molekulargewicht wird damit größer, da das Monomer auf weniger aktive Ketten, als durch die Initiatorkonzentration vorgegeben wurde, verteilt wird.

Zusammenfassend lässt sich zu der anionischen Polymerisation von Styrol mit Lithiumorganylen in diesem Fall mit s-BuLi im Batch festhalten, dass der organische Rest der Lithiumverbindung die Initiierungsgeschwindigkeit der Reaktion und die Löslichkeit der Verbindung im Reaktionsmedium definiert. Auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat er aber nur Einfluss, wenn ein langsamer Start vorliegt, wie es im Abschnitt über den Mechanismus der anionischen Polymerisation beschrieben wurde. Bei der Verwendung von s-BuLi neigt das aktive Kettenende während der Reaktion bei Temperaturen über 40 °C bzw. hohen Konzentrationen an Monomer zu größeren Polymerisationsgeschwindigkeiten sowie zu Nebenreaktionen. Dies führt dazu, dass die Polymerisation nicht mehr abbruch- und/oder

übertragungsfrei verläuft. Für die Stabilisierung des Anions bedarf es aus diesem Grund der Zugabe der Additiven oder Verdünnung des Reaktionsmediums, um die Wärmeübertragung zu erhöhen. Die beiden Maßnahmen wirken sich jedoch negativ auf die Raum-Zeit-Ausbeute aus.

6.1.2 Polymerisation im Mikroreaktor

Nachdem die Probleme der anionische Polymerisation im Batch-Verfahren aufgezeigt wurden, wurde die Reaktion unter den gleichen Bedingungen im Mikroreaktor durchgeführt, um so gewonnene Ergebnisse nicht nur mit denen aus Kapitel 6.1.1 sondern auch mit den

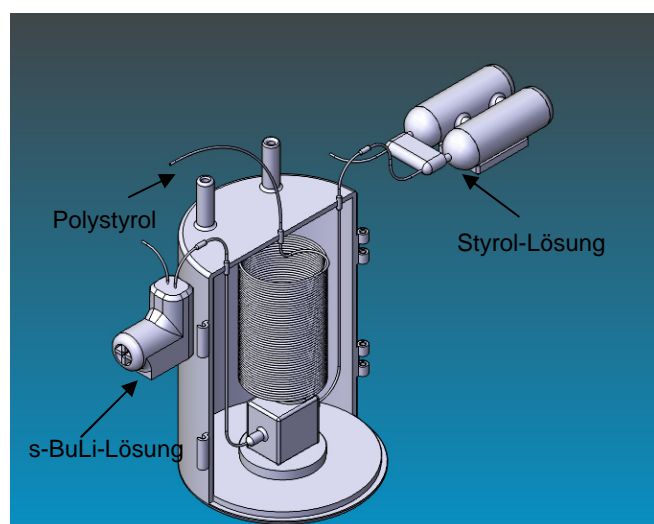


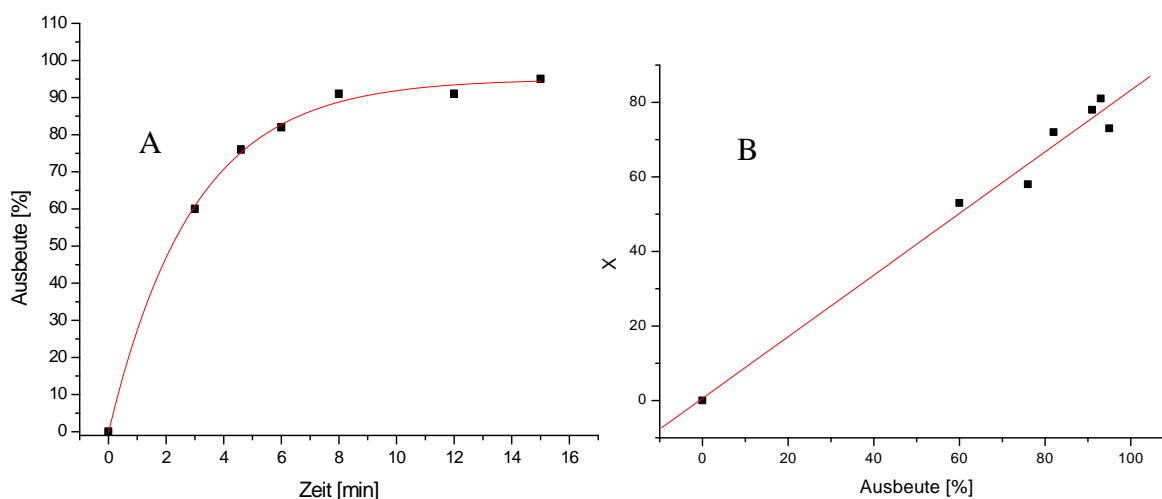
Abbildung 35: Aufbau der Anlage für Homopolymerisation. wie z.B. das Trocknen der Anlage, was realisiert wurde, indem man mit einer Lösung aus 1,1-Diphenylethen und s-BuLi in Cyclohexan gespülte. Das Anion ist tiefrot gefärbt, als am Ende der Anlage eine Färbung festgestellt werden konnte, war diese trocken und für die Polymerisation bereit. Das Trocknungsmittel wurde somit als Feuchtigkeitsindikator eingesetzt. Die beiden Edukt-Lösungen wurden im Mikromischer LH 25 (Ehrfeld AG) zusammengebracht und mittels Kältethermostat (**PROLINE** RP 890, Lauda) auf 50 °C temperiert. Über die Pumpengeschwindigkeit wurde die Reaktionszeit für jede Fraktion vorgegeben. Folgende Ergebnisse wurden beobachtet:

kontinuierlich geführten, aus der Literatur bekannten, Prozessen kritisch vergleichen zu können. Um Styrol mit s-BuLi in Cyclohexan zu polymerisieren, wurde folgender Aufbau der Anlage (Abbildung 35) verwandt. Wobei Lösungen von unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt und mehrere Mischsysteme getestet wurden. Hierbei gab es anfänglich einige Schwierigkeiten

Tabelle 6. Synthetisierte Polystyrol-Proben bei 50 °C und $c = 3 \text{ mol/L}$ (PS in Cyclohexan, Initiator: *s*-BuLi).

t_R [min]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
3	60	5.512	7.165	1,3
4,6	76	6.032	7.841	1,3
6	82	7.488	8.986	1,2
8	91	8.112	9.734	1,2
12	91	8.424	10.108	1,2
15	95	7.592	9.110	1,2

Wie schon bei den vorhergegangenen Auswertungen wurden die Datensätze aus Tabelle 6 die Ausbeute gegen die Reaktionszeit sowie der Polymerisationsgrad gegen den Umsatz aufgetragen.

**Abbildung 36:** A: Zeit-Umsatz-Kurve und B: Auftragung des Polymerisationsgrads (X) gegen die Ausbeute (Datensatz Tabelle 6).

Anhand von Abbildung 36 wird belegt, dass es möglich war, bei einer Konzentration von 3 mol/L (PS in Cyclohexan) in der Kapillare und bei einer Reaktionstemperaturen von 50 °C eine lebende anionische Polymerisation von Styrol (lineare Abhängigkeit des Polymerisationsgrads vom Umsatz zeigt die Reaktionskinetik erster Ordnung) zu realisieren. Die hohe Wärmeübertragungsleistung ermöglichte im Gegensatz zu den Batch-Versuchen (Kapitel 6.1.1) die Reaktion thermisch kontrolliert durchzuführen, wobei auf die Verdünnung des Reaktionsmedium sowie den Zusatz von Additiven und das Arbeiten bei tieferen Temperaturen verzichtet werden konnte.

Im zweiten Schritt wurde der Vergleich zu den in der Literatur beschriebenen Systemen herangezogen, um die Vorteile und Problematiken der Mikroreaktionstechnik gegenüber konventionellen kontinuierlichen Methoden besser aufzeigen zu können. Über die anionische Polymerisation in Lösung sowohl in Reaktorenkaskaden als auch in Rohrreaktoren gibt es eine Vielzahl von Berichten.^[63] Es muss dabei festgehalten werden, dass unter idealen Bedingungen in einem isothermen, perfekt gerührten und im stationären Zustand betriebenen kontinuierlichen Rührkessel Polystyrol mit einer Polydispersität nicht unter zwei und einer Schulz-Flory-Verteilung hergestellt werden kann.^[68] Diese relativ breite Molekulargewichtsverteilung, die im Mikroreaktor dagegen bei 1,2 (Tabelle 6) lag, ergibt sich aus dem Verweilzeitverhalten der lebenden Spezies im Reaktor. Die Verweilzeit wird durch die Anlagengeometrie und den Volumenstrom aller am Prozess beteiligten Substanzen vorgegeben.

Von Priddy et. al.^[69] wurden Untersuchungen an der anionischen Polymerisation von Styrol mit Ethylbenzol als Lösungsmittel und n-Butyllithium (n-BuLi) als Initiator in einem kontinuierlichen Rührkessel (CSTR, continuous flow stirred tank reactor) durchgeführt. Bei diesem Reaktor handelt es sich um einen von Autoren patentierten Schlaufenreaktor^[70], wie er in Abbildung 37 dargestellt ist.

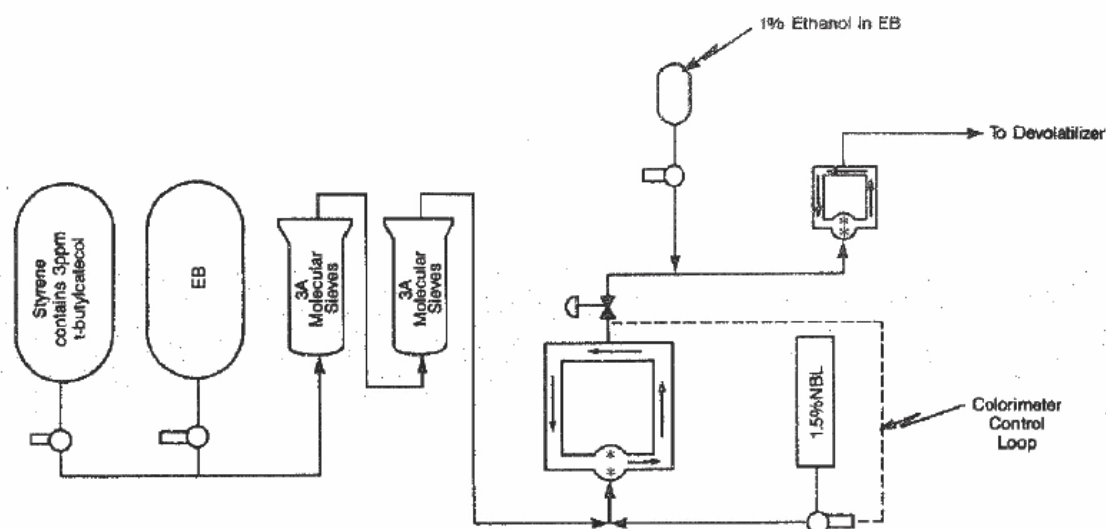


Abbildung 37: Kontinuierlicher Rührkessel zur anionischen Polymerisation von Styrol in Ethylbenzol und n-Buthyllithium als Initiator.^[69] Styrol und Ethylbenzol werden aus den Vorratsbehältern durch Molekularsieb geführt. Vor dem Einleiten in den Kreislaufreaktor wird zu dieser Lösung eine 1,5%ige n-Buthyllithiumlösung (NBL) gegeben. Nach dem Verlassen des Reaktors, wobei eine 1%ige Lösung von Ethanol in Ethylbenzol zugegeben wird, durchläuft die Reaktionslösung einen weiteren Kreislaufreaktor.

Mit dieser Anlage gelang es den Autoren ein breit verteiltes und damit gut verarbeitbares Polystyrol in Lösung herzustellen. Nach deren Erkenntnissen beruhte die breite Molekulargewichtsverteilung zusätzlich auf der Übertragungsreaktion von der aktiven Spezies zum Lösungsmittel (Ethylbenzol). Aufgrund des Verhältnisses zwischen dem theoretischen Molekulargewicht ohne Übertragungen und dem experimentell bestimmten Molekulargewicht kann der Start von fünf Polystyrolketten pro Initiatormolekül berechnet werden. Mit dieser Methode lässt sich also keine anionische Polymerisation mit enger Polydispersität und der Kontrolle des Molekulargewichts realisieren, so dass die Vorteile gegenüber der radikalischen Polymerisation nicht mehr vorhanden sind.

Es wurden theoretische Modelle von Naumann et al.^[71] für unterschiedliche kontinuierliche Reaktoren zur Durchführung einer anionischen Polymerisation erstellt. Für einen Rührkessel wurde für die Polydispersität ein Grenzwert von 2 postuliert. Die Gründe dafür sehen die Autoren sowohl in der Verteilung der Verweilzeit der einzelnen Polymerketten im Reaktor als auch in der permanenten Eduktzufuhr in den Kessel. Bereits deutlich engere Molekulargewichtsverteilungen werden für eine Rührkesselkaskade berechnet, während die engsten erreichbaren Polydispersitäten bei der Verwendung eines Rohrreaktors erwartet werden. Entsprechend berichtet Naumann in einer späteren Veröffentlichung^[72] von der Anwendung des Modells auf einen Rohrreaktor, wie er in Abbildung 38 skizziert ist.

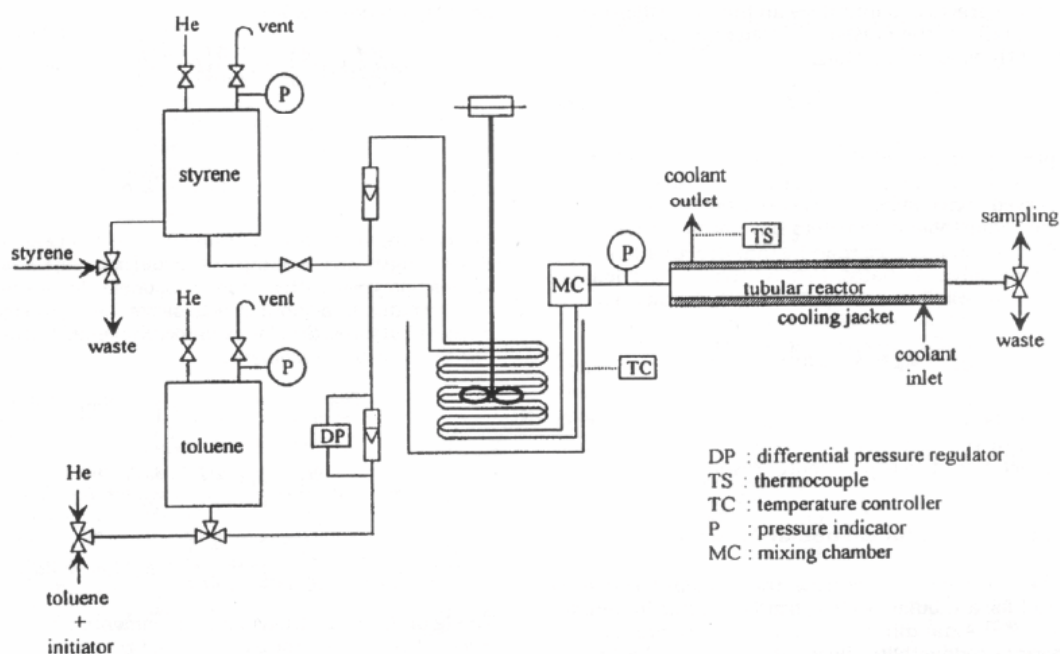


Abbildung 38. Rohrreaktor für die anionische Polymerisation von Styrol in Toluol mit n-BuLi als Initiator. Die Initiatorlösung wird unter Zugabe von Toluol über einen differentialen Druckregler (DP) in einen Thermostaten (TC) gerührt, wohin auch Styrol geleitet wird. Beide Flüssigströme werden in einer Mischkammer (MC) zusammengeführt und an einem Drucksensor (P) vorbei in den temperierten Rohrreaktor geleitet, wobei an dessen Ende die Proben entnommen werden können.^[71]

Wird die anionische Polymerisation von Styrol mit n-BuLi in Ethylbenzol durchgeführt, so werden die Molekulargewichtsverteilungen (1,42) von Polystyrol recht eng gehalten. Wird der Abgleich zwischen dem theoretischen und experimentellen Molekulargewicht herangezogen, so stellt man fest, dass die Initiatoreffektivität nicht gleich 1 ist. Die Parameter, die für dieses Verhalten verantwortlich sind, müssen für jeden Reaktor neu bestimmt werden. Diese Berechnung beinhaltet Einflüsse, die zur Deaktivierung des Initiators oder aktiver Ketten führen wie z. B. Verunreinigungen, die auch bei der anionischen Polymerisation im Batch einfließen. Die Autoren lassen auch reaktorabhängige Faktoren wie Rückvermischung und Diffusion nicht aus ihren Berechnungen aus.

Vergleicht man zwischen den drei vorgestellten Produktionsmethoden, so kommt man zu dem Ergebnis, dass im Mikroreaktor Polystyrol mit der engsten Polydispersität von 1,2 (Tabelle 6) isoliert werden kann. Mit anderen Worten lässt sich die Kontrolle über die anionische Polymerisation mit dieser Technik am besten realisieren.

Um die Aussage untermauern zu können, wurden im Mikroreaktor Langzeitversuche gefahren, wobei die Polymerproben nach einem bestimmten Zeitintervall entnommen und auf das Molekulargewicht sowie die Polydispersität untersucht wurden.

Der Versuch wurde über 10,5 h geführt. Dabei wurden die Lösungen wie schon bei dem ersten Durchlauf im Mischer LH 25 (Ehrfeld AG) zusammengebracht und in der Kapillare auf 50 °C (Abbildung 35) temperiert. Die Reaktionszeit von 20 min wurde über die Geschwindigkeit der beiden Pumpen (jeweils 0,24 ml/min) eingestellt. Alle 90 min wurde eine Probe entnommen, ausgefällt und analysiert.

Tabelle 7. Daten des Polystyrols aus dem Langzeitversuch ($c = 3 \text{ mol/L}$, $T = 50 \text{ °C}$, $t_R = 20 \text{ min}$, Lösungsmittel: Cyclohexan).

t [min]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
0	97	13.312	15.974	1,20
90	100	12.272	14.726	1,20
180	98	14.040	16.005	1,14
270	95	12.480	14.851	1,19
360	99	17.992	21.230	1,18
450	96	15.080	17.492	1,16
540	97	15.912	17.980	1,13
630	96	16.640	20.633	1,24

Wie aus Tabelle 7 hervorgeht, konnten gute Ausbeuten von ca. 100% und sehr enge Polydispersitäten erreicht werden. Wird die Aufmerksamkeit auf die Initiatoreffektivität gerichtet, so stellt man fest, dass diese für alle Proben um 1 (Abbildung 39) liegt, was die Annahme der sehr guten Kontrolle über den Prozess bestätigt. Im Gegensatz dazu lag die Initiatoreffektivität von Priddy bei 5. Naumann konnte auch keine gute Übereinstimmung des theoretischen und experimentellen Molekulargewichts mit der Anlage, die in Abbildung 38 dargestellt wurde, erreichen.

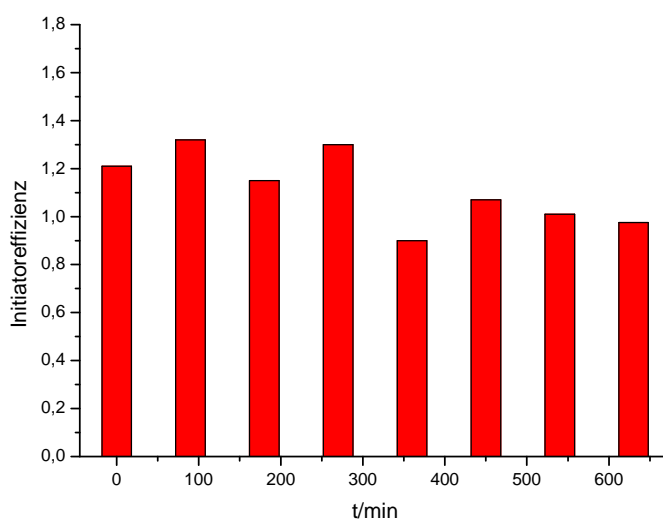


Abbildung 39. Initiatoreffizienz der Polystyrol-Proben aus dem Langzeitversuch

Dagegen sind die Ergebnisse für die Initiatoreffizienz ($I = M_{n,theor.}/M_{n,prakt.}$) und Molekulargewichtsverteilung aus dem Langzeitversuch vergleichbar mit denen der Batch-Polymerisation bei 40 °C und $c = 2 \text{ mol/L}$ (Abbildung 34), d. h. die Raum-Zeit-Ausbeute konnte aufgrund des Arbeitens bei höheren Temperaturen und Konzentrationen gesteigert werden. Auch die GPC-Elugramme (Abbildung 40) zeigten über das gesamte Zeitintervall eine Verteilung, die symmetrisch und eng ist.

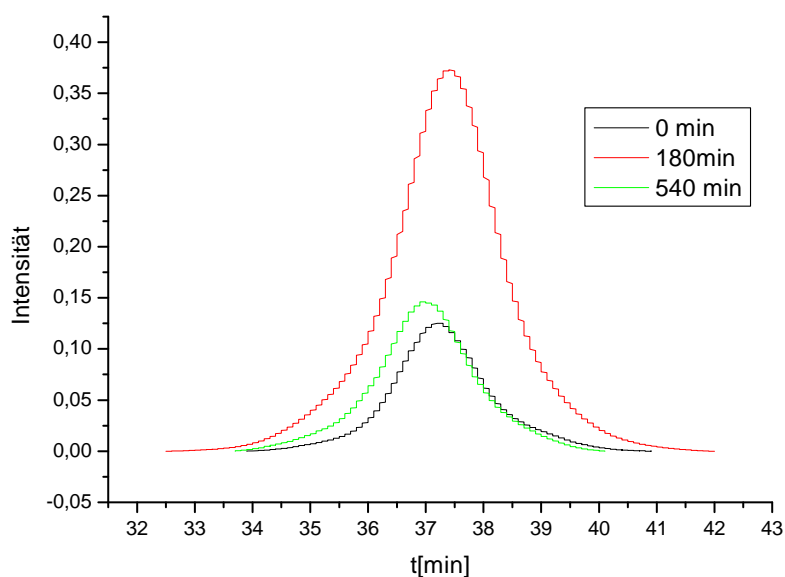


Abbildung 40. GPC-Elugrammen der Proben nach 0 min, 180 min, 540 min aus der Tabelle (Tabelle 7).

Nachdem erfolgreich demonstriert wurde, dass eine lebende, anionische Polymerisation im Mikroreaktor durchgeführt werden kann, wurde das Hauptaugenmerk auf die Molekulargewichtsverteilung gerichtet. Es sollte versucht werden, das Polymer mit einer Polydispersität unter 1,2 herzustellen. Da die anionische Polymerisation eine sehr schnelle Reaktion ist, setzte man sich mit den Mischsystemen auseinander. Wie bereits erwähnt wurde, sind Mischzeiten für die Flüssigkeiten durch unterschiedlich angefertigte Mischapparaturen von einigen Minuten (T-Stück) bis zu wenigen Sekunden (Multilaminationsmischer) möglich.



Abbildung 41: T-Stück.

Aus diesem Grund wurden auch verschiedene Mischer im Rahmen dieser Arbeit getestet. Ebenfalls wurde ein T-Stück (Abbildung 41) statt eines LH25-Mischers in die Anlage (Abbildung 35) eingebaut und die Polymerisation bei ansonsten identischen Bedingungen ($T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c = 3\text{ mol/L}$) durchgeführt.

Die erwarteten Unterschiede wie z. B. höhere Polydispersität aufgrund schlechterer Vermischung wurden nicht beobachtet. Die Ergebnisse der Versuchsreihe mit dem T-Stück als Mischsystem werden in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle 8. Daten des Polystyrols aus der Versuchsreihe mit T-Stück als Mischer ($c = 3 \text{ mol/L}$, $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: s-BuLi).

t_R [min]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
5	73	8736	9609	1,1
5	78	9360	10296	1,1
10	92	16120	19344	1,2
10	100	14664	17596	1,2

Werden die Werte aus Tabelle 8 zur besseren Verdeutlichung graphisch dargestellt, so stellt man fest, dass die Polydispersitäten (Abbildung 42) genau so gut wie in den Tabelle 6 und Tabelle 7 sind. Der theoretische und experimentelle Wert für den Polymerisationsgrad bei 100%iger Ausbeute stimmt überein (Abbildung 42), was bei einer lebenden Polymerisation auch nicht anders zu erwarten war. Die Variation des Umsatzes von 5 bzw. 8 % bei gleicher Reaktionszeit lässt sich durch den Wechsel zwischen den Spritzen in den Pumpen, deren Volumen 10 ml beträgt, erklären. Während dieses kurzen Moments, wo von der leeren auf die volle Spritze gewechselt wird, wird eine nicht genau definierte Menge an Initiator und/oder Monomer in die Anlage befördert.

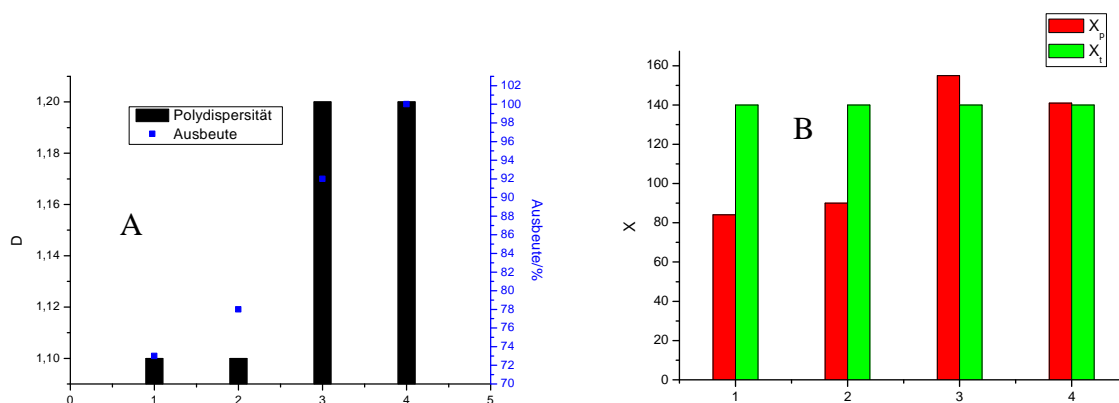


Abbildung 42. A: Polydispersitäten und Ausbeuten; B theoretischer Polymerisationsgrad in Relation zu dem experimentellen, wobei 1 und 2 je 5 min und 3 sowie 4 je 10 min Reaktionszeit bedeuten (Datensatz: Tabelle 8).

Um dieses Phänomen verstehen zu können, muss man sich mit den Mischprozessen in der Mikroreaktionsanlage auseinandersetzen. Als erstes wird die Vermischung im Mischer genau betrachtet. In einem T-Stück (Abbildung 41) treffen zwei Eduktströme aufeinander, wobei die Mischzeiten durch den transversalen Diffusionsweg s_{Diff} vorgegeben werden, der von der Kanalbreite δ_k bestimmt wird. Bei dem LH25-Mischer (Abbildung 43, A) handelt es sich um

einen Multilaminationsmischer, bei dem die beiden Eduktströme in Lamellen, deren Größe aufgrund der Geometrie der Mischplatte (Abbildung 43, B) 50 μm beträgt, aufgesplittert werden.

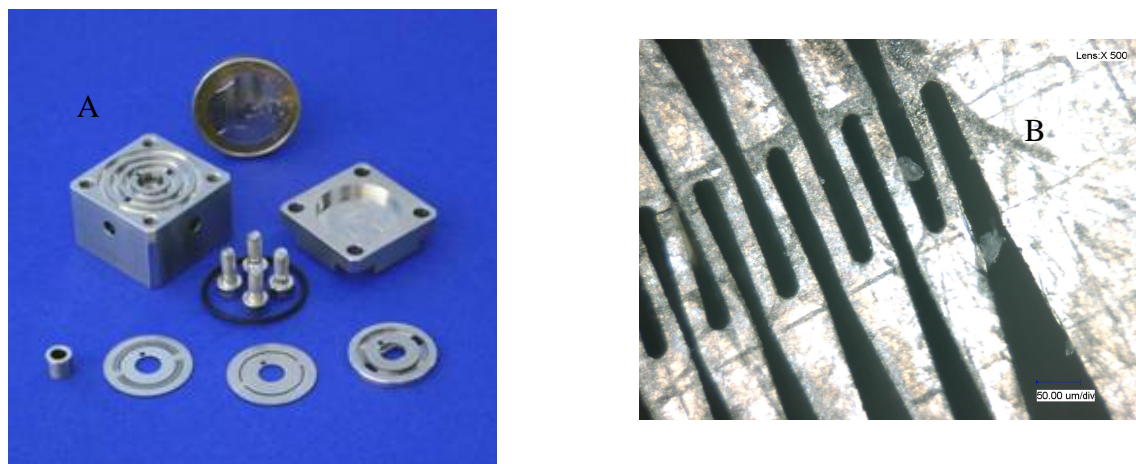


Abbildung 43. A: Aufbau eines LH25-Mischers [Ehrfeld AG], B: Vergrößerung der Mischplatte (der Abstand zwischen den Lamellen beträgt 50 μm).

Im klassischen Multilaminationsmischer werden für die Flüssigkeiten Mischzeiten von bis zu wenigen Sekunden realisiert. Bei dem verwendeten Mischer werden die Strömungslamellen nochmals zusätzlich geometrisch fokussiert, indem man am Ausgang eine Verengung (Blendplatte) einbringt. Durch diese Maßnahme werden die Mischzeiten auf bis zu 10 ms reduziert. Betrachtet man die Versuchsreihen (Tabelle 6/Tabelle 8), so werden die aufgrund der Geometrie des Mischers zu erwartenden Unterschiede in der Qualität der Vermischung und damit in der Polydispersität durch andere Faktoren überkompensiert. Den ersten Hinweis auf die Problematik erhält man in Abbildung 42 (A). Für die Proben mit geringeren Ausbeuten (nämlich für Reaktionszeit von 5 min) wird eine engere Molekulargewichtsverteilung beobachtet. Der erste Unterschied zwischen den Fraktionen ist deren Viskosität, da diese mit höheren Ausbeuten zunimmt. Um verstehen zu können, wie sich die Zähigkeit des Reaktionsmediums auf die Vermischung in der Kapillare auswirkt, sollte man erst die Mischprozesse im Rohreaktor betrachten.



Abbildung 44. A: laminares und B: turbulentes Strömungsprofil.

Der Einfluss der Reibungskräfte nimmt mit abnehmenden Kanaldimensionen gegenüber den Trägheitskräften zu. Aus diesem Grund liegen in den Mikrostrukturen laminare Strömungen (Abbildung 44, A) vor. Die Reynolds-Zahl deckt den Bereich zwischen 10 und 100 ab. Turbulente Strömungen (Abbildung 44, B) können nur unter Inkaufnahme von vergleichsweise hohen spezifischen Druckverlusten realisiert werden. Also muss das Strömungsprofil durch die molekulare Diffusion ausgeglichen werden. Wie schon erwähnt, nimmt die Viskosität mit der fortschreitenden Reaktionszeit zu, somit wird der freie Weg der Teilchen viel kürzer. Das Monomer kann unter Umständen nicht mehr an das aktive Ende gelangen und damit reagieren. Die Lösung wird inhomogen, was sich auf die Polydispersität (nur um 1,2) auswirkt. D. h. trotz des effizienten Mischens mittels des LH25, werden die Unterschiede zum T-Stück durch schlechtes Vermischen bei höherem Umsatz ausgeglichen bzw. aufgehoben.

Um die ganze These belegen zu können, wurde die Versuchsreihe (Tabelle 9) der anionischen Polymerisation von Styrol bei geringeren Konzentrationen durchgeführt.

Tabelle 9. Daten zu Polystyrol-Proben bei 50 °C und $c = 2 \text{ mol/L}$ (Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: *s*-BuLi).

t_R [min]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
1,56	58	4.599	5.242	1,14
1,81	64	5.734	6.651	1,16
2,64	73	6.258	7.321	1,17
2,81	75	6.657	7.655	1,15
3,13	96	7.116	8.183	1,15

Auch in diesem Fall verläuft die Polymerisation lebend und kontrolliert, da bei der Auftragung des Polymerisationsgrads gegen die Reaktionszeit eine Gerade (Abbildung 45) zustande kommt.

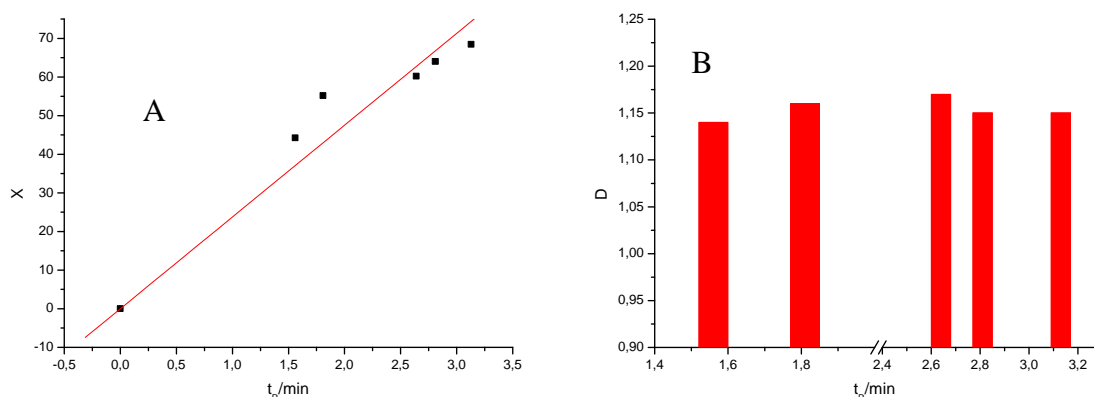


Abbildung 45. A: Polymerisationsgrad gegen die Reaktionszeit; B: Polydispersität gegen die Reaktionszeit.

Vergleicht man dagegen, die Ergebnisse aus Tabelle 6/Tabelle 9 bzw. Abbildung 36 mit Abbildung 45, so stellt man fest, dass die Polydispersitäten sich unterscheiden. Bei dem Versuch mit geringerer Konzentration, nämlich von 2 mol/L statt 3 mol/L, liegen die Molekulargewichtsverteilungen höchstens bei 1,17. Bei den konzentrierten Proben betrug die niedrigste Polydispersität nur 1,20. Es wurde auch Polystyrol mit der Molekulargewichtsverteilung von 1,30 isoliert. Ein weiterer Beleg für die bessere Vermischung bei kleineren Konzentrationen, ist die Polymerisationsgeschwindigkeit. Werden die Ausbeuten und die dazugehörigen Reaktionszeiten der beiden Versuchsreihen miteinander verglichen, so stellt man fest, dass bei der Serie mit einer Styrol-Konzentration von 2 mol/L für 96% Umsetzungen 3,13 min nötig sind. Dagegen werden bei einer Konzentration von $c = 3$ mol/L die Reaktionszeiten von 15 min (Tabelle 6) für eine Ausbeute von 95 % beobachtet. Der Grund für dieses Verhalten liegt in dem diffusionsgesteuerten Transport des Monomers an das aktive Ende der wachsenden Polymerkette. Mit steigender Viskosität (Erniedrigung der Temperatur oder Erhöhung der Konzentration) wird der freie mittlere Weg des Monomers kürzer, was einen schlechteren „Nachschub“ des Styrols und längere Reaktionszeiten bedeutet.

Der Anstieg der Viskosität im Reaktionsmedium bei Bulk- und halbverdünnter Synthese kommt durch die Wechselwirkung der langen Ketten der Polymere miteinander zustande. Damit wird die Polymerisation in einem diffusionskontrollierten Bereich durchgeführt, wie es auch in dieser Arbeit gezeigt werden konnte. Allerdings ist letzteres eine Funktion des verwendeten Reaktors. Je kleiner die charakteristische Längenskala (Durchmesser eines Reaktors oder Breite eines Mikrokanals), die der Reaktor aufweist, desto höher ist der Grenzwert für die Monomerkonzentration und damit der Mediumviskosität, bei der die Polymerisation in einem kontrollierten Zustand verläuft. Dies wurde von Serra et al.^[73] in

einer numerischen Studie über die freie radikalische Polymerisation von Styrol in einem Multilaminations-Mikroreaktor (HPIM-Apparat, IMM, Mainz) sowie in Mikrorohrreaktoren untersucht. Dabei wurde der Diffusionskoeffizient der chemischen Spezies variiert, um den korrespondierenden Anstieg der Viskosität abzubilden.

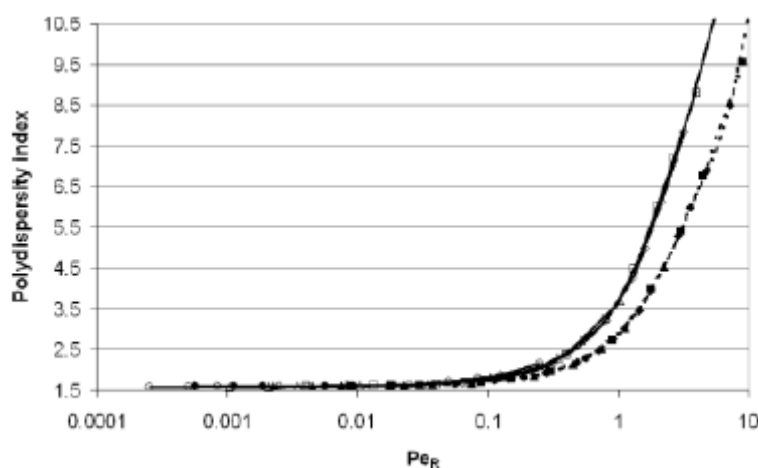


Abbildung 46. Vergleich der Polydispersität in einem Multilaminationsmischer (offene Symbole) und einem Rohrreaktor (gefüllte Symbole) als Funktion der radialen Peclet-Zahl (P_{eR})^[73]

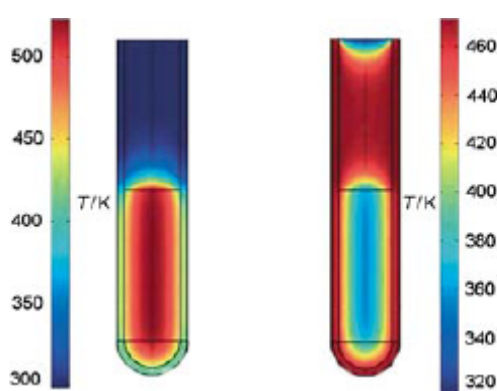
Es konnte festgestellt werden, dass das Resultat der Polymerisation stark von der radialen Peclet-Zahl, P_e , abhängt. Diese dimensionslose Zahl ist als das Verhältnis der Diffusionszeit senkrecht zur Flussrichtung und der charakteristischen Konvektionszeit in der Richtung des Fließstroms, d. h. der mittleren Verweilzeit definiert. Die Größe ist somit direkt proportional zur mittleren Länge (Durchmesser) des Reaktors. Für eine Peclet-Zahl unter Eins, wie sie typisch für Strömungsbedingungen in Mikroreaktoren ist, wird eine schmale Molekulargewichtsverteilung vorausgesagt. Dagegen wird bei hohen Werten z. B. bei starker Erhöhung der Viskosität ein dramatischer Anstieg (Abbildung 46) des Polydispersitätsindex erwartet. Dies führt dazu, dass die Strömungsverhältnisse sich denen im Makroreaktor annähern.

Zusammenfassend lässt sich zu der Polymerisation von Styrol in Cyclohexan mit *s*-BuLi als Initiator im Mikroreaktor sagen, dass es möglich war, diese in einem kontinuierlichen Prozess unter Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute zu realisieren. Sie verlief kontrolliert unter den Bedingungen ($T = 50\text{ °C}$, $c = 3\text{ mol/L}$, ohne Additive), die beim Batch-Verfahren aufgrund der thermischen Instabilität des Lithium-Styrol-Anions (Dimere) zu keinem zufrieden stellendem Ergebnis geführt haben. Ebenso wurden Langzeitversuche über 10,5 h durchgeführt. Es wurden keine Schwankungen (Druck in der Anlage, Eigenschaften des isolierten Polymers) im Prozess über den gesamten Zeitraum beobachtet. Die Polydispersität

des Molekulargewichts scheint nur durch die Viskosität und die damit verbundene Peclet-Zahl limitiert zu sein. Will man die Prozessdurchführung verbessern, muss man den Durchmesser der Kapillare verkleinern oder geometrische Hindernisse einbauen, um den Übergang von laminaren zur turbulenten Strömungen zu ermöglichen. Wird die Vermischung im Reaktor intensiviert, werden engere Molekulargewichtsverteilungen möglich.

6.1.3 Polymerisation im Mikroreaktor unter Mikrowelleneinstrahlung

Eine weitere moderne Synthesemethode, Mikrowellentechnik, die sich physikalisch betrachtet von der konventionellen Heizmethode wie z. B. Ölbad unterscheidet, wurde im Rahmen



dieser Arbeit mit der Mikroreaktionstechnik kombiniert. Es wird bei dieser Form des dielektrischen Heizens in der Mikrowelle die Erhitzung der Materie durch die Relaxationsprozesse erreicht. In der Literatur wird zur mikrowellenunterstützten Synthese von den Effekten, die unbestritten und weitgehend aufgeklärt sind,

Abbildung 47. Darstellung der Temperaturgradienten beim Erhitzen mit Mikrowelle und im Ölbad^[74].

und den Beobachtungen, die nur zum Teil verstanden wurden und damit ein weites Feld für die wissenschaftliche Diskussionen bieten, berichtet. Eine der Eigenschaften der Mikrowelle ist die effektive als auch homogene Art des Eindringens der Strahlung in das Reaktionsmedium. Bei den konventionellen Verfahren wird als erstes der Reaktor und im nächsten Schritt das Reaktionsgemisch erhitzt. Bei der Verwendung der Mikrowelle kann direkt das Innere der Anlage auf die gewünschte Temperatur gebracht werden (Abbildung 47). Zeichnet sich das betrachtete Medium durch einen genügend hohen Verlustfaktor für Mikrowellenstrahlung aus, so kann flexibel schnell erhitzt sowie durch aktive Kühlung dem System die Wärme entzogen werden. Dieses Verhalten wird insbesondere bei der chemischen Zersetzung z. B. in der analytischen Chemie, bei der Sinterung und Herstellung von Keramiken, wobei die Temperaturen von über 800 °C benötigt werden, welche sonst nur mit teuren, stark Energie verbrauchenden Röhren- und Muffelöfen realisiert werden,^[75] ausgenutzt. Als weiterer Vorteil ist das *in situ* Erhitzen des Reaktionsmediums, da bei dieser Variante des Heizens eine sehr homogene und effektive Wärmetönung von selbst

großvolumigen Kolbeninhalten festgestellt wurde. Auch die sonst bei konventionellem Erhitzen unerwünscht auftretenden Wandeffekte werden komplett vermieden. Diese Effekte kommen aufgrund der Überhitzung des Reaktionsmediums um einige Grad Celsius zu Beginn der Reaktion zustande. Dies soll eine schnellere Erwärmung der Lösung gewährleisten. Diese Prozessführung verursacht die Bildung von Bereichen an der Reaktorwand, die eine zu hohe Reaktionstemperatur aufweisen. Die Folgen sind Nebenreaktionen, Zersetzungen oder weitere unerwünschte Reaktionen. Aufgrund der geringen Selektivität wird ein unreines Produkt erwartet, welches mittels zusätzlicher Aufreinigungsprozesse aufgearbeitet werden muss, was eine Minderung der Ausbeute nach sich zieht.

Zu diesen unbestrittenen und aufgeklärten Phänomenen der Mikrowellenheizung wird in der Literatur über weitere Effekte, die sich aus der Heizmethode ergeben, diskutiert. So wurde bei dem Vergleich zwischen den Versuchen in der Mikrowelle und im Ölbad ein Anstieg an Ausbeute, Selektivität und/oder ein absolut unterschiedlicher Reaktionsverlauf beobachtet. Auf diesen Feststellungen basiert die Theorie des „Mikrowelleneffekts“, der nur teilweise thermisch, jedoch auch als direkte Wechselwirkung mit der chemischen Bindung erklärt werden kann. Der Mikrowelleneffekt wird als eine mikroskopische Überhitzung des Reaktionsgemischs durch die dielektrische Heizung beschrieben. Der Grund für dieses Verhalten wird physikalisch durch die Absorption der Strahlung von Molekülen, die in sechs Größenordnung schneller als der Transport von Wärme^[74] ist. Das Auftreten der Überhitzung führt zu einer anderen Maxwell-Verteilung der Ausgangsstoffe, d. h. mehrere Teilchen besitzen ausreichend Energie, um die Aktivierungsenergie zu überwinden. Die Reaktionen laufen schneller bzw. differenzierter gegenüber der klassischen Synthese ab. Die Aktivierung der Moleküle bewirkt, dass, wenn die Bildung von thermodynamischen und kinetischen Produkt möglich ist, entsteht das energetisch günstige also das thermodynamische. So deckt die Mikrowelle ein breites Spektrum von Vorteilen ab, derer sich ein Wissenschaftler bei der Entwicklung neuer Verfahren, neuer Reaktionen und neuer Materialien bedienen kann. Die modernen Methoden werden nicht nur an den Hochschulen sondern auch in der Industrie verwendet. Die Verfahren der kombinatorischen Chemie werden meist zur Erstellung von Wirkstoffbanken in der Arzneientwicklung eingesetzt, wohingegen werden Feinchemikalien dagegen in flexiblen und effizienten Mikroreaktionsanlagen synthetisiert.^[76] Aufgrund des Fehlens von großtechnischen Mikrowellen ist diese moderne Technik nur begrenzt zur Synthese der Massenprodukte in der Massenproduktion anwendbar.

In diesem Kapitel wurde Mikrowellestrahlung eingesetzt werden, um die pseudoanionische Polymerisation bei tieferen Temperaturen zu ermöglichen. Wie schon erwähnt, ist die

Initiation in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan durch die Aggregation des Initiators in dem Fall von s-BuLi (Abbildung 30) erschwert. Durch die Mikrowelleneinstrahlung erhofft man sich die Dissoziation des Komplexes und die Verschiebung des Gleichgewichts von assoziiertem zu Kontakt- bzw. solvatgetrenntem Ionenpaar, was einen schnellen Start der Polymerisation gewährleisten soll.

Für die Durchführung des Versuchs wurde folgende Anlage entwickelt, wobei darauf geachtet wurde, den Mischer LH 25 (Ehrfeld AG) außerhalb des Mikrowellenraums zu platzieren (Abbildung 48).

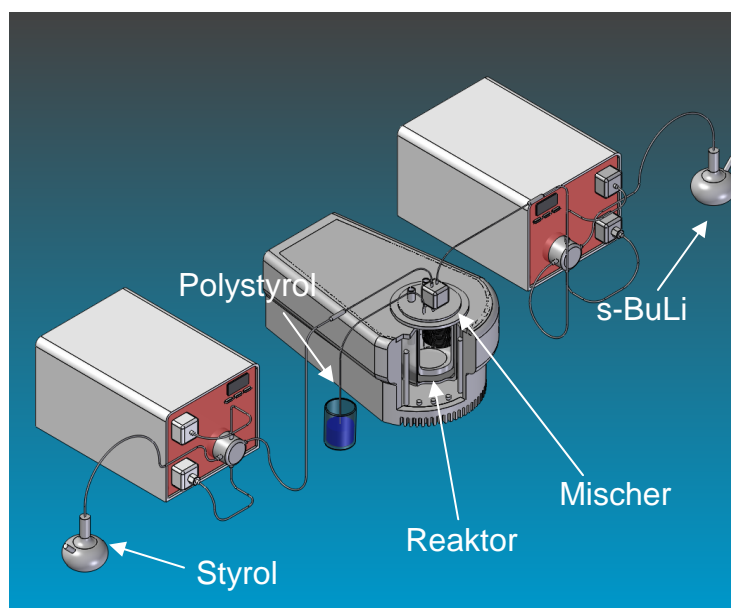


Abbildung 48. Kombination der Mikrowelle und MRT für die Homopolymerisation am Beispiel von Styrol.

Um die Unterschiede bei der Reaktionsdurchführung mit oder ohne Mikrowellenstrahlung ausarbeiten zu können, wurde die Polymerisation bei der verschiedenen Leistung geführt, wobei die anderen Reaktionsbedingungen, wie Verweilzeit und Temperatur konstant gehalten wurden.

Tabelle 10: Synthese von Polystyrol unter Anwendung der Mikrowellenstrahlung ($t_R = 9$ min, $T = 25$ °C, Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: s-BuLi).

Leistung [W]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	X
0	6	2.410	2.920	1,21	23
50	20	2.750	3.350	1,22	26
150	23	3.000	3.600	1,18	28

Bei einem Umsatz von 100 % wurde ein theoretischer Polymerisationsgrad von 100 erwartet. Bei einer Ausbeute von 23 % ergibt sich daher ein Polymerisationsgrad von 23. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem aus der Tabelle 10 so stimmen sie relativ gut überein. Für die Synthese wird mit der Mikrowellenstrahlung einen starken Anstieg für die Ausbeuten nämlich von 6 auf 23 % (Abbildung 49) beobachtet.

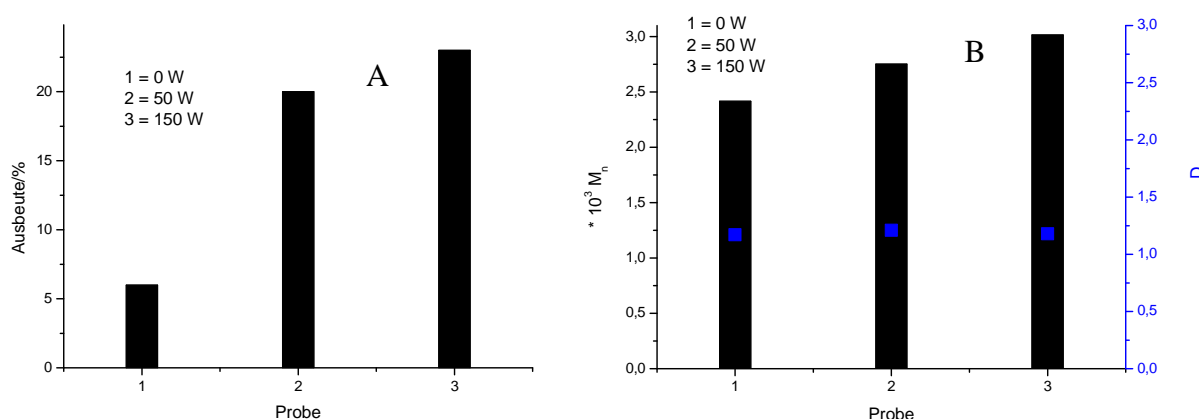


Abbildung 49. A: Ausbeute zu der jeweiligen Leistung der Mikrowellenstrahlung, B: die dazugehörige Molekulargewichte bzw. Polydispersitäten.

Die Molekulargewichte steigen aber entgegen der Erwartung nicht im gleichen Maß an. Um dies erklären zu können, wird erneut der Initiierungs- und Wachstumsschritt betrachtet. Wie es schon beschrieben wurde, liegt s-BuLi als Tetramer wogegen das Styrol – Lithium – Ionenpaar als Dimer (Abbildung 31) vorliegt. Durch den höheren Assoziationsgrad ist der Start der Polymerisation langsamer als die Wachstumsreaktion. Es werden vermutlich ohne Mikrowelleneinstrahlung weniger Ketten gestartet, die aufgrund der höheren Monomerdichte (Anzahl der Monomereinheiten pro aktives Ende) aber schneller wachsen können. Das gleiche Phänomen konnte für den geringfügig höheren Polymerisationsgrad (Tabelle 10) verantwortlich sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Mikrowelle eine schnellere Initiierung möglich war, was auch zu höheren Ausbeuten führte. Bei Molekulargewicht und Ausbeute konnte kein Unterschied zwischen Proben, die bei 50 bzw. bei 150 W hergestellt wurden, beobachtet werden. Das bedeutet das Vorhandensein der Strahlung und nicht deren Leistung ausschlaggebend ist.

7 Synthese von Blockcopolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat

Die Synthese von PS/PMMA-Blockcopolymeren ist von großem wissenschaftlichem und industriellem Interesse, da diese schon seit Mitte der 60er Jahre erfolgreich kommerziell vertrieben werden. Ihre außergewöhnlichen Eigenschaften, die aufgrund der Mikrophasenmorphologie auftreten, machen sie zu vielseitig anwendbaren Werkstoffen.

Gegenüber Polymerblends (physikalische Mischungen aus mindestens zwei Homopolymeren), die zum größten Teil unverträglich sind und deshalb eine Makrophasenseparation aufweisen, können die Blockcopolymere aufgrund der chemischen Bindung ihrer Komponenten nur eine mikrophasenseparierte Morphologie im Nanometerbereich ausbilden, somit bleibt die Transparenz des Werkstoffs erhalten. Ein weiterer Vorteil ist es, dass die Eigenschaften des Materials durch die Variation der molekularen Architektur, der Art und den Anteil der unterschiedlichen Copolymere sowie des Molekulargewichts gezielt eingestellt werden können. Die Kombination der chemischen und physikalischen Parameter der Blockcopolymeren unter der Erhaltung der Charakteristika der einzelnen Komponenten eröffnet diesem Werkstoff die Ansatzmöglichkeiten, die dem physikalischen Blend verschlossen bleiben, da in dem letzteren Fall aufgrund der Phasenseparationen ein großer Teil der erwünschten Eigenschaften verloren geht. So kann der mechanische Bereich von PS/PMMA-Blockcopolymeren anders als beim Polymerblend von sprödem, über zähem bis zu elastischem Verhalten abgedeckt werden.

Dabei sind die thermoplastischen Elastomere (TPEs) von besonderem Interesse. Diese vereinen die Eigenschaften von teilkristallinen Thermoplasten und weichen Elastomeren und bilden somit eine neue Klasse von Materialien. Die harte Phase (Matrix) wird dabei von Polymeren wie z. B. Polystyrol, Polyurethan, Polyamid, PMMA oder PP gebildet. Der elastomere Anteil ist oft Polybutadien, Polyisopren, Polyether oder amorphe Polyester. Die TPEs finden ihre breite Anwendung in der Medizintechnik, der Automobiltechnik und IT-Brache. Für den industriellen Einsatz steht die Wirtschaftlichkeit aufgrund der schnellen Verarbeitung und die Möglichkeit der Wiederverwendung der TPEs im Vergleich zu den herkömmlichen Elastomeren im Vordergrund.

In den letzten Jahren wurde die Phasenseparation sowie die Morphologie der Blockcopolymeren intensiv untersucht und neue Synthesetechniken zur Realisierung komplexer molekularer Architekturen entwickelt. Heute steht eine Vielzahl an

Herstellungsmethoden zur Verfügung, die unterschiedliche Eigenschaften der PS/PMMA-Blockcopolymere verwirklichen.

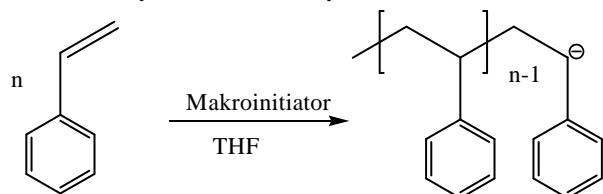
Für die zielgerichtete Einstellung bestimmter hochgeordneter Morphologien (z. B. Lamellen, Zylinder oder bikontinuierlichen Gyroidstrukturen) und gewünschter Eigenschaftsprofile in Blockcopolymeren ist ein detailliertes Verständnis der Struktur-Eigenschaft-Beziehung notwendig. Parameter wie molekulare Architektur, die Zusammensetzung und das Molekulargewicht der Blockcopolymeren sowie die Synthesevariante beeinflussen das Phasenverhalten sowie die Morphologie signifikant.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Zugang zu einer kontinuierlichen Synthesemethode von PS/PMMA-Blockcopolymeren verwirklicht. Zunächst wurde deshalb die Herstellung der Polystyrol-block-Polymethylmethacrylat (PS-*b*-PMMA) im Batch-Verfahren als Modellreaktion genutzt. standen mehrere Syntheserouten zur Auswahl. Ausgewählt wurden dafür zwei unterschiedliche Methoden, deren Vor- und Nachteile im Folgenden diskutiert werden.

Synthese des Blockcopolymers unter Verwendung von 1,1-Diphenylethylen (DPE) oder Lithiumchlorid

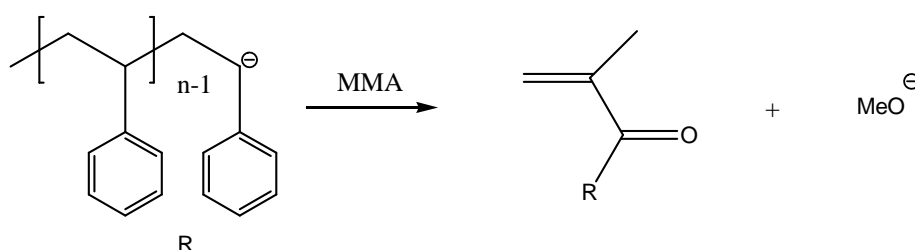
Bei beiden Methoden wird im ersten Schritt Styrol mit dem Makroinitiator, auf den später noch genau eingegangen wird, zur Polymerisation gebracht (Schema 5). Hierbei entsteht ein sehr reaktives Polystyrolanion.

1. Schritt: Polymerisation von Styrol



Schema 5: Synthese des ersten Blocks in diesem Fall durch Polymerisation von Styrol.

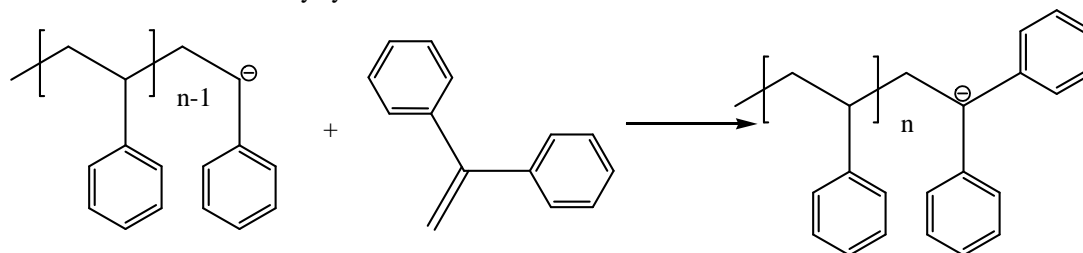
Aufgrund des starken Reaktivitätsunterschiedes kommt es bei der weiteren Umsetzung mit MMA zu Nebenreaktionen. So führt Substitution an der Carbonylgruppe zum Kettenabbruch (Schema 6).



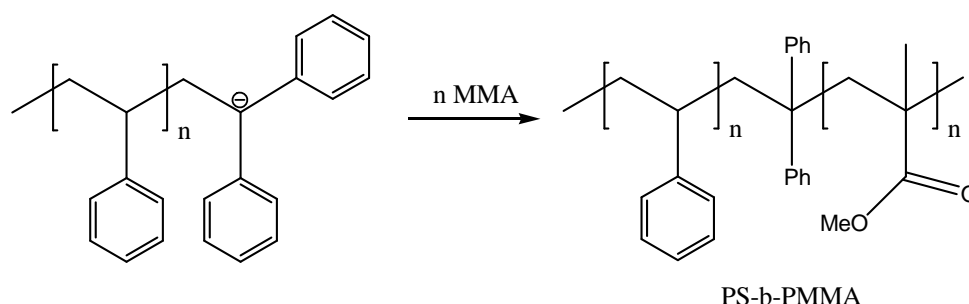
Schema 6: Nebenreaktion: Nukleophile Substitution am Carbonyl-Kohlenstoff von MMA.

Aus diesem Grund muss das Makroanion in seiner Reaktivität herabgesetzt werden, indem man das Polystyrolanion mit DPE zur Reaktion bringt (Schema 7, A). Im nächsten Schritt kann jetzt die Polymerisation mit Methylmethacrylat (MMA) eingeleitet werden (Schema 7B). So wurden unterschiedliche Acrylderivate in THF bei -78°C von Deporter et al.^[77] erfolgreich polymerisiert, wobei ein Makroinitiator aus DPE und *s*-BuLi hergestellt wurde. Es konnte Polydispersitäten von 1,23 realisiert werden.

2. Schritt: Reaktion von Polystyrolanion mit DPE



3. Schritt: Polymerisation von MMA



PS-b-PMMA

Schema 7. A: 2. Schritt Herabsetzung der Reaktivität mittels Reaktion mit DPE; B: 3. Schritt: Polymerisation des zweiten Blocks (aus PMMA).

Die zweite Methode zur Herstellung des PS/PMMA-Blockcopolymers zeichnet sich durch die Verwendung von Lithiumchlorid aus. Diese Syntheseroute startet ebenfalls mit der anionischen Polymerisation des Styrols (Schema 5), wobei im zweiten Schritt gleich mit MMA umgesetzt wird. Die Zugabe von LiCl macht DPE (Schema 7A) unnötig.^[78] Mit dieser Methode konnten Fayt et al. Polydispersitäten von 1,20 mit und 3,61 ohne LiCl ermitteln. Um verstehen zu können, wie das Lithiumchlorid in die Reaktion eingreift und die Molekulargewichtsverteilung beeinflusst, muss man das Mechanismus und die Grundlagen der anionischen Polymerisation anschauen.

In diesem Kapitel wird explizit auf die Abhängigkeit der Reaktivität des Systems von dem verwendeten Lösungsmittel z. B. THF eingegangen. So können in dem betrachtenden Solvent abhängig von der Neigung der Metallorganyle zur Dissoziation verschiedene Spezies im Gleichgewicht stehen. Die Lage des Gleichgewichts ist sehr stark von Lösungsmittel,

Temperatur, Druck und nicht zuletzt von Gegenion abhängig. Für die anionische Polymerisation von Styrol wurden folgende Spezies (Abbildung 50) formuliert, die durch spektroskopische und kinetische Untersuchungen sowie Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen wurden.

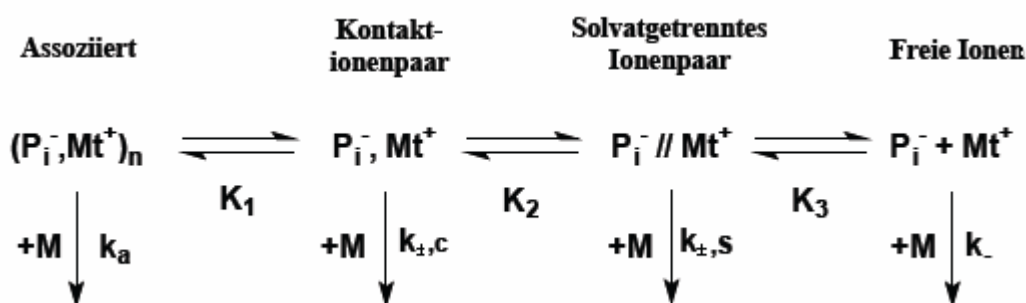
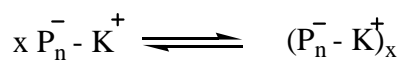


Abbildung 50: Gleichgewichte zwischen den unterschiedlichen aktiven Spezies einer anionischen Polymerisation und deren Gleichgewichtskonstanten K sowie Kettenwachstumsgeschwindigkeitskonstanten k.

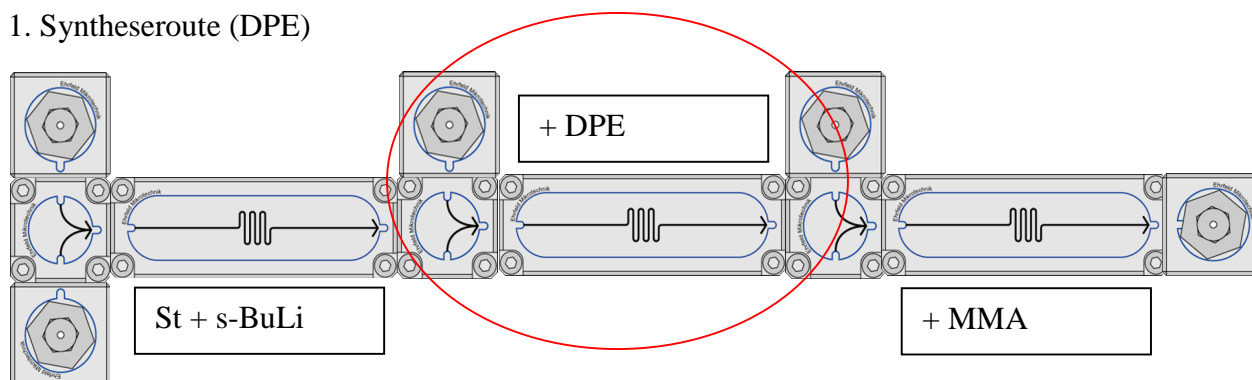
Die einzelnen Spezies können zusätzlich noch im Gleichgewicht mit Assoziaten stehen:



Die Reaktivität gegenüber dem Monomer und damit die Wachstumsgeschwindigkeit sinkt mit abnehmenden ionischen Charakter der Anion-Kation-Bindung. Assoziate von schwach polarisierten Ionenpaaren sind meist nicht polymerisationsaktiv, wogegen die Ionen um vielfaches reaktiver sind. Durch die Zugabe von Lithiumchlorid wird das Gleichgewicht im polaren Lösungsmittel wie THF zu m Kontaktionenpaar verschoben, was die Reaktivität des Polystyrolanions herabsetzt und somit die direkte Addition von MMA ermöglicht.

Die Entscheidung, welche der beiden Routen verwendet wird, wurde unter den Aspekten der Prozessführung getroffen. Maßgeblich für die Entscheidung war somit der Aufbau der Mikroreaktionsapparatur.

1. Syntheseroute (DPE)



2. Syntheseroute (LiCl)

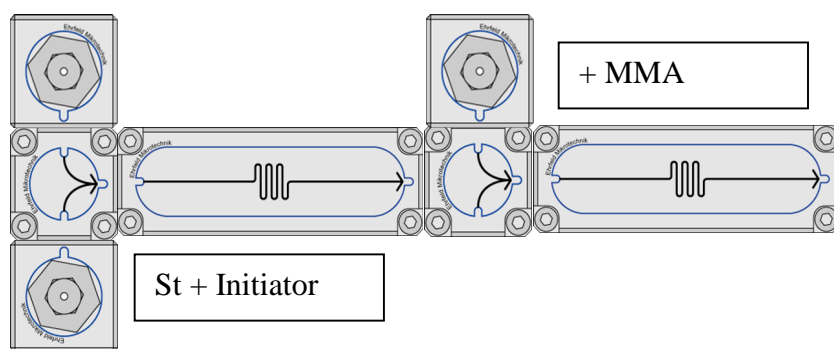


Abbildung 51. Schematische Darstellung des Aufbaus der Anlage für die jeweilige Reaktionsführung.

Man stellt anhand von Abbildung 51 fest, dass bei der DPE-Methode die Anlage viel komplexer ist. Es wird eine Einheit an Pumpe, Mischer und Reaktor mehr (Abbildung 51, rot markiert) im Aufbau als für die Reaktion mit LiCl gebraucht. Somit wurde die Synthese mit Lithiumchlorid als Additiv favorisiert.

Um die Vorteile und Nachteile der Copolymerisation im Mikroreaktor aufzeigen zu können und zusätzlich das System besser kennen zu lernen, wurden zuerst die Copolymere im Batch-Verfahren erzeugt, dabei wurde versucht, eine Zusammensetzung 1:1 zu realisieren.

7.1 Synthese von PS/PMMA-Blockcopolymeren im Batch-Verfahren

Die Herstellung von PS/PMMA-Blockcopolymeren wurden im Batch-Verfahren erfolgte, um die Ergebnisse mit denen des Mikroreaktors zu vergleichen. In diesen Studien wurde in erster Linie der Einfluss der Temperatur sowie des Lithiumchlorids als Additiv auf das System untersucht. Die Experimente werden in einem Temperaturbereich zwischen 0 bis $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. In allen Ansätzen wurden 10 äq. von LiCl (bezogen auf Initiatorkonzentration) verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

 Tabelle 11. Daten zu den Homo- bzw. Blockcopolymeren bei unterschiedlichen Temperaturen von 0 bis $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

t_R [min]	Ausbeute [%]	T [$^{\circ}\text{C}$]	St [mmol]	MMA [mmol]	M_n	M_w	D
15	81	0	13		32.600	34.200	1,05
15	40	0	13	13	62.700	84.100	1,34
15	85	- 60	13		30.300	27.400	1,11
15	80	- 60	13	13	67.000	58.000	1,19
15	82	- 80	13		33.700	31.200	1,08

Die Ausbeuten von Tabelle 11 zeigen, dass bei höheren Temperaturen (0 °C) die Nebenreaktionen verstärkt stattfinden. Das Wachstum der Ketten wird durch die Zugabe des zweiten Monomers (MMA) unterbrochen. Das deutet auf nukleophile Substitution an der Carbonylgruppe als Nebenreaktion (Schema 6) hin.

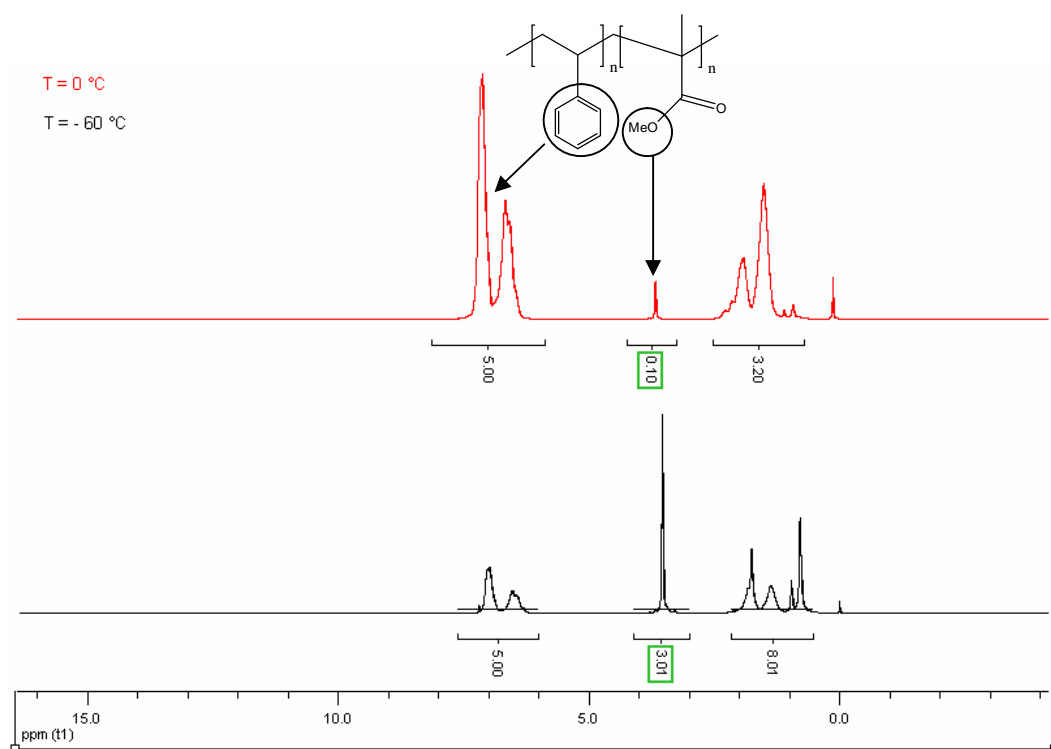
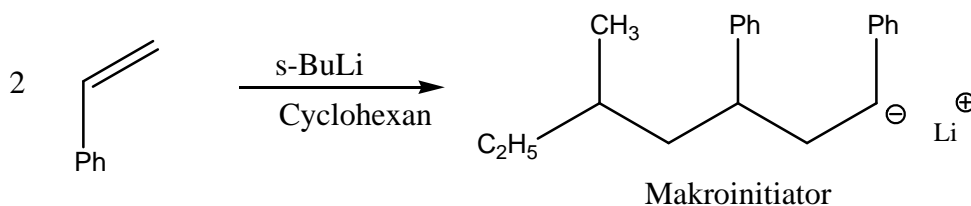


Abbildung 52: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Blockcopolymer einer Reaktionstemperatur von 0 °C (rot) und – 60 °C (schwarz) synthetisiert wurden.

Die Auswertung von ¹H-NMR-Spektren zeigt das Einbauverhältnis von St und MMA im Polymer, wobei die Signale der aromatischen Wasserstoffatomen und der Methylgruppe am Sauerstoff ins Verhältnis zueinander gesetzt wurden. So wird bei 0 °C nur 2 % MMA (Abbildung 52) eingebaut, das bedeutet, dass nach dem Addieren einer bis weniger Monomereinheiten wird die Polymerisation abgebrochen. Geht man dagegen zu tieferen Temperaturen (- 60 bzw. -80 °C), steigt der Anteil an Methylmethacrylat auf 50 % an, wie es mittels Monomerverhältnisses im Reaktionsgemisch vorgegeben wurde (Abbildung 52). Eine längere Reaktionszeit von 15 min spiegelt die geringere Reaktionsgeschwindigkeit durch die Zugabe von Lithiumschlorid wieder.

Es soll noch kurz auf den Initiator eingegangen werden. Die Initiierung mit s-BuLi in THF ist aufgrund dessen Unbeständigkeit in diesem Lösungsmittel nicht möglich. Deswegen wurde

ein Makroinitiator (Schema 8) aus Styrol und s-BuLi in Cyclohexan bei 40 °C erzeugt, welcher in weiteren Reaktionen für die Synthese von PS-b-PMMA eingesetzt wurde.



Schema 8: Synthese des Makroinitiators aus Styrol und s-BuLi in Cyclohexan bei 40 °C.

Es wurde ein Einfluss des zugesetzten Lithiumsalzes auf das Einbauverhältnis, die Molekulargewichte sowie die Polydispersitäten untersucht. Um die Fehler in der experimentellen Durchführung zu minimieren, wurde der Versuch mehrmals bei Reaktionszeiten von 15 und 20 min .durchgeführt.

Tabelle 12. Daten zu den Homo- bzw. Blockcopolymeren bei - 60 °C mit oder ohne Lithiumchlorid (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

t_R [min]	Ausbeute [%]	LiCl	St [mmol]	MMA [mmol]	M_n	M_w	D
15	85	×	13		25.010	33.340	1,33
15	80	×	13	13	45.400	61.901	1,36
15	82		13		21.940	26.490	1,21
15	80		13	13	41.530	67.510	1,63
20	100	×	13		28.680	34.680	1,21
20	100	×	13	13	53.920	73.320	1,36
20	100		13		21.050	25.290	1,20
20	100		13	13	45.070	72.530	1,61

Wie es auch schon von Fayt et al. beobachtet wurde, sind Polydispersitäten ohne Zusatz des Lithiumchlorids höher, was auch aus Tabelle 12 ersichtlich ist. Es konnten auch die Ausbeuten von 100 % realisiert werden, wobei das theoretische Molekulargewicht von 26.000 für den ersten Block und 51.000 für das Copolymer gut mit dem experimentellen Molekulargewicht von 28.680 sowie 53.920 übereinstimmt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das Blockcopolymer unter Einhaltung der Reaktionsbedingungen erfolgreich synthetisieren werden konnte. Gleichzeitig wurde die

Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Parametern wie der Temperatur oder Additive aufgezeigt.

7.2 Synthese von Blockcopolymeren sowie Homopolymer in der Mikroreaktionsanlage

Zu den Vorteilen, die schon im vorhergehenden Kapitel erläutert wurden, der Synthese in der MRT wurde für Blockcopolymere einfache Variation der Blocklänge im Polymer über den Pumpenfluss hinzukommen. Es bietet sich neben der Erhöhung von RZA als auch der Sicherheit die Möglichkeit die Bibliotheken zu erstellen.

Nachdem die Herstellung des Copolymers im Batch-Verfahren erfolgreich war, wurde mit der Synthese in der Anlage (Abbildung 53) begonnen. In den ersten Versuchsreihen wurde das Lithiumchlorid in der St-THF-Lösung gegeben und mit Hilfe eines Ultraschalbads gelöst. Es konnten nur zwei Fraktionen isoliert werden. Der Reaktionslauf wurde aufgrund sichtbar mit der Zeit kleiner werdender Ausbeuten (Tabelle 13) und dem Verlust der Farbe der Initiatorlösung (tief rot zu hell gelb) abgebrochen.

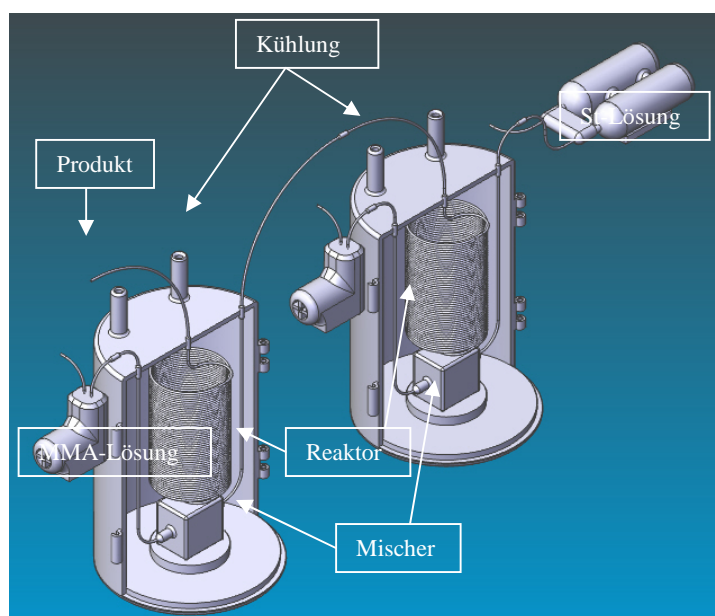


Abbildung 53: Anlage zur Synthese von Blockcopolymeren.

Es wurde versucht, die Problematik mittels Analytik über die Zusammensetzung des Polymers und die Molekulargewichte und Polydispersitäten aufzuklären.

Tabelle 13: Daten zu Polymerproben, die bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Pumpengeschwindigkeit der Monomere von $0,40\text{ ml/min}$ und $c_{\text{St}}/c_{\text{MMA}} = 2,3\text{ mol/L}$ (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

t_R [min]	t [min]	Ausbeute [%]	M_n	M_w	D
21	95	55	70.000	140.000	1,99
21	112	25	59.000	170.000	3.14

Anhand der Ausbeuten lässt sich die Zersetzung des Makroinitiators über die Reaktionsdauer feststellen. Die Entwicklung von Molekulargewichten, die bei geringeren Konzentrationen an dem Initiator entgegen der Erwartung kleiner werden, kann nicht ohne weitere Analytik erklären. Aus diesem Grund wurde Zusammensetzung der Blockcopolymeren mittels ^1H -NMR untersucht, dabei wurden die Spektren analog den früheren Experimenten ausgewertet.

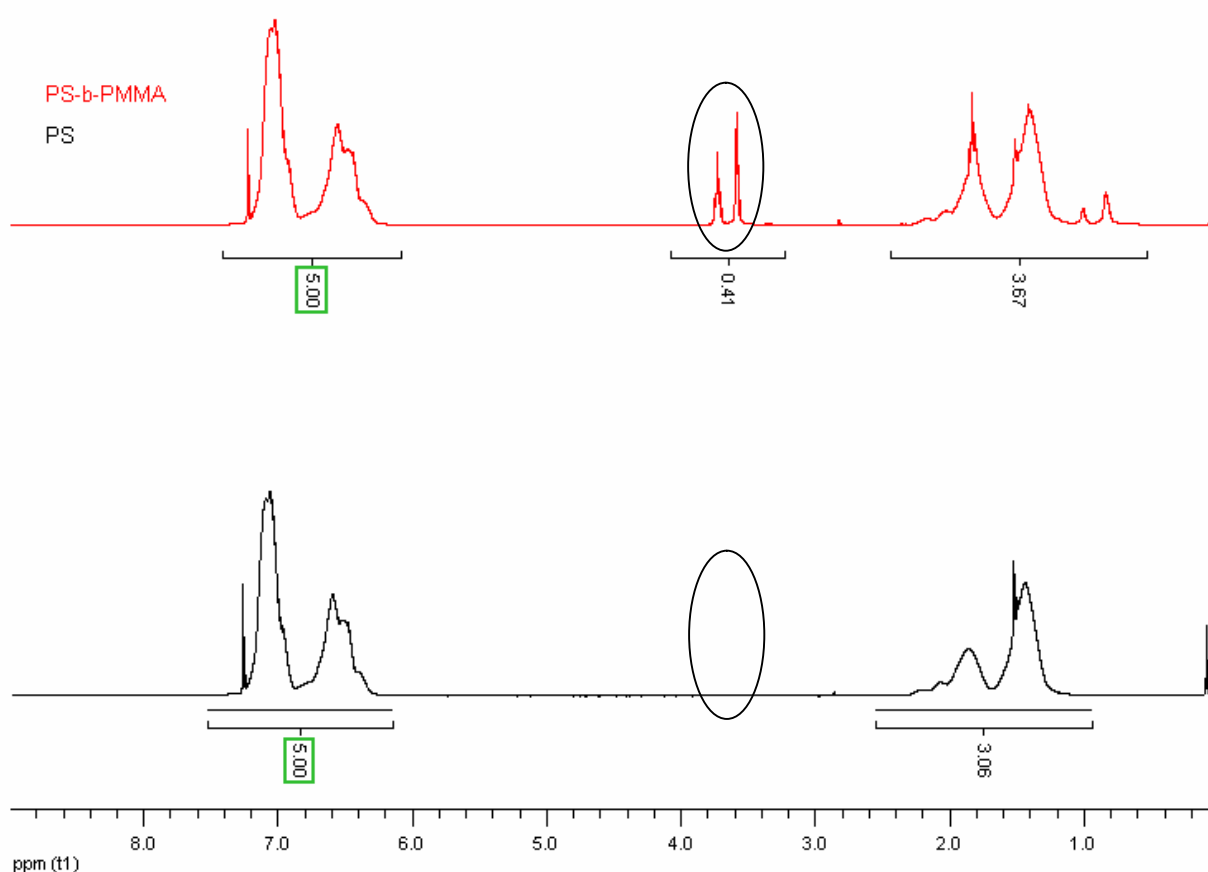


Abbildung 54. ^1H -NMR-Spektren der Proben, die in der Tabelle 13 aufgelistet wurden.

Bei einem erwartenden Molverhältnis 1:1 konnten in der ersten Fraktion lediglich 7 % MMA nachgewiesen werden (Abbildung 54). Die zweite Probe bestand dagegen aus reinem

Polystyrol (Abbildung 54). Es kommt also neben der Zersetzung des Initiators ebenfalls zum Abbruch der Polymerisation. Die Analyse des ^1H -NMR-Spektrums (Abbildung 54) deutet auf eine Übertragungsreaktion als Nebenreaktion hin. Für ein PS/PMMA-Blockcopolymer wird nur ein Peak für die Methylgruppe am Sauerstoff vermutet, da bei einer lebenden anionischen Polymerisation nur eine Verknüpfungsstelle zwischen Blöcken vorhanden sein sollte. In dem gemessenen Spektrum wird für besagte Gruppe eine Aufspaltung des Signals beobachtet, was auf Übertragungsreaktionen hindeutet, durch die unterschiedliche Verknüpfungen zwischen MMA- und St-Einheiten entstehen.

Um die Ergebnisse zu verbessern, wurde versucht, die Beständigkeit des Makroinitiators zu erhöhen. Hierfür wurde nach bestimmter Lagerzeit des Makroinitiators (Tabelle 14) die Polymerisation von Styrol gestartet. Das isolierte Polymer wurde auf sein Molekulargewicht und die Polydispersität untersucht. Die Ergebnisse (Tabelle 14) sollen Aufschluss über „die Lagerungsmöglichkeit“ des Initiators geben, wobei die erste Versuchsreihe ohne LiCl als Additiv durchgeführt wurde.

Tabelle 14: Daten der Polystyrolproben, die nach bestimmter Lagerzeit des Makroinitiators zur Polymerisation gebracht wurden ($M_{\text{theor.}} = 20.000 \text{ g/mol}$, Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

t_R [min]	t [min]	Ausbeute [%]	M_n	M_w	D
10	10	100	14.505	17.986	1,24
10	90	98	5.912	8.513	1,44
10	340	100	5.536	8.836	1,56

Die Polymerisation, die nach 10 min gestartet wurde, zeigt die engste Molekulargewichtsverteilung und höchstes Molekulargewicht (M_n) von 14.505 kommt dem theoretischen Wert von 20.000 am nächsten. Wird nach bestimmter Zeit (90 und 340 min) das gleiche Experiment durchgeführt, werden die Polydispersitäten der isolierten Proben breiter und die Molekulargewichte geringer. Die Ausbeuten sind nach wie vor hoch und liegen bei 100 %.

In der folgenden Versuchsreihe wird analog der vorhergehenden Reihe vorgegangen. Der einzige Unterschied besteht in der Zusammensetzung der Makroinitiatorlösung. Dieses Mal wird neben dem Initiator 10 äq. LiCl in THF gelöst, wobei in Abbildung 54 zusammengefasst.

Tabelle 15. Daten der Polystyrolproben, die nach bestimmter Lagerzeit des Makroinitiators zur Polymerisation gebracht wurden ($M_{\text{theor.}} = 40.000$ g/mol, Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

t_R [min]	t [min]	Ausbeute [%]	M_n	M_w	D
10	10	100	38.754	43.792	1,13
10	90	100	39.000	43.680	1,12
10	340	100	39.000	44.460	1,14

Die Molekulargewichte (M_n) stimmen sehr gut mit dem theoretischen Wert von 40.000 überein. Auch die Polydispersitäten (1,12) und Ausbeuten (100 %) sind sehr gut. Stellt man die Ergebnisse aus der beiden Tabellen graphisch dar, wird die schlechte Beständigkeit des Makroinitiators ohne LiCl-Zusatz deutlich (Abbildung 55).

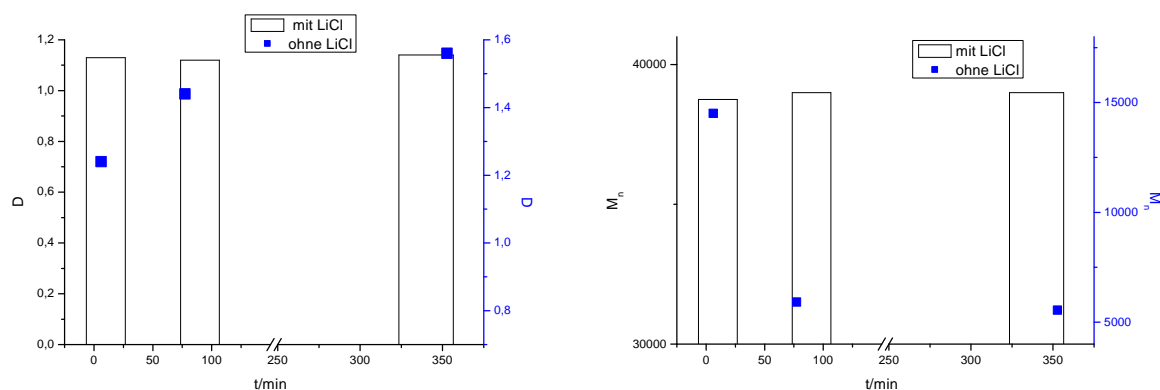


Abbildung 55.: Graphische Darstellung der Polydispersitäten und der Molekulargewichten (M_n) mit den Datensätzen aus Tabelle 14 und Tabelle 15.

In Abbildung 55 wird gezeigt und belegt, dass das Lithiumchlorid nicht nur die Polymerisation des Blockcopolymers (PS-*b*-PMMA) ohne Nebenreaktionen möglich macht, sondern auch die Lagerung des Makroinitiators über einen längeren Zeitraum ermöglicht. Nachdem die Problematik der Stabilität der Initiatorlösung gelöst wurde, wurde die Synthese des Copolymers in der Mikroreaktionsanlage (Abbildung 53) durchzuführen versucht. Im Vordergrund stand nun die Variation der Reaktionstemperatur während des Experiments.

Tabelle 16. Synthese von Blockcopolymeren bei verschiedenen Temperaturen (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

t_R [min]	Ausbeute [%]	T [°C]	St/MMA (theor.)	St/MMA (exper.)	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
21	43	25	50/50	95/05	2.200	3.900	1,78
21	51	-20	50/50	82/18	2.800	5.400	1,94
21	61	-20 – -40	50/50	86/14	3.100	5.900	1,91
21	48	-40	50/50	97/03	3.000	5.300	1,80
21	47	-55	50/50	99,7/0,3	2.800	5.400	1,92

Die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen werden dazu genutzt, um zu prüfen, ob die Synthese des Copolymers aufgrund des guten Wärmetransports in MRT bei höheren Temperaturen möglich ist. Eine Polymerisation bei 25 °C ist wünschenswert, da keine Energie zum Kühlen der Reaktion benötigt wird. Der Prozess ist somit ökonomischer und effizienter als die Batch-Verfahren. Für eine Reaktionstemperatur von 25 °C wird die engste Molekulargewichtsverteilung beobachtet. Der Anteil an MMA ist jedoch sehr gering. Ähnliche Ergebnisse, was die Polydispersitäten sowie das Einbauverhältnis angeht, werden für die Polymerisation bei – 40 °C festgestellt. Wie lassen sich zuerst scheinbar gleiche Reaktionsmechanismen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen erklären? Um diese Frage zu klären, wird die Abhängigkeit des Einbauverhältnisses von St zu MMA im Polymer zur Temperatur betrachtet.

Für die Temperatur von 25 °C wurde bei der geringsten Polydispersität auch das kleinste Molekulargewicht (M_n) von 2.200 gemessen. Nimmt man noch den geringen Anteil an MMA hinzu, kann man davon ausgehen, dass es durch die relativ hohe Reaktionstemperatur zu Nebenreaktionen kommt. Die Synthese wird, nachdem die Polymerisation von Styrol abgeschlossen war, abgebrochen. Bei 25 °C ist eine Herstellung von Polystyrol in THF mit engen Molekulargewichtsverteilungen möglich, was relativ niedrige Polydispersität (Tabelle 16) erklärt.

Die Ergebnisse aus Tabelle 16 zeigen eine kaum ausgeprägte Abhängigkeit der Molekulargewichtsverteilung des Polymers von der Temperatur. Allerdings ist das Einbauverhältnis der Monomere stark davon abhängig. Je tiefer die Reaktionstemperatur, desto weniger MMA wird eingebaut. Um die Ursachen für dieses Verhalten zu verstehen, ist eine Betrachtung der Veränderung des Drucks und damit der Viskosität der Rekeaktionlösung in der Anlage notwendig (Abbildung 56).

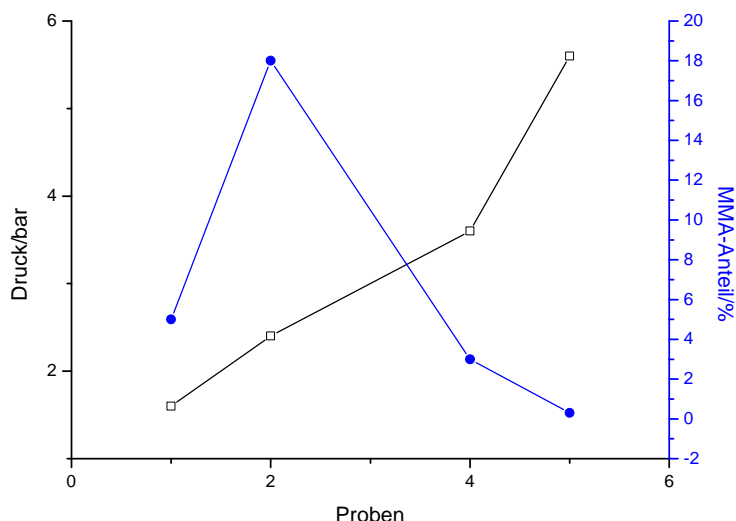


Abbildung 56. Druckabhängigkeit der Copolymerzusammensetzung.

Je mehr das Reaktionsmedium abgekühlt wird, desto höherer wird dessen Viskosität (Anstieg des Drucks, Abbildung 56), was zu einer ineffizienten Vermischung in der Kapillare führt. Der Grund für dieses Verhalten wurde schon für die Polymerisation von Styrol in Cyclohexan diskutiert. Auch in diesem Fall wird aufgrund der hohen Viskositäten die frei mittlere Weglänge der Moleküle z. B. des Monomers kürzer. Es bildet sich ein ungünstiges Geschwindigkeitsprofil, welches für schlechte Ausbeuten und das erhaltende Einbauverhältnis verantwortlich ist.

Um diese Annahme zu verifizieren, wurde die Homopolymerisation von MMA in der Mikroreaktionsanlage vorgenommen. Der Aufbau der Mikroreaktionsanlage war dem für die Synthese von Polystyrol identisch (Abbildung 35).

Auch bei dieser Versuchsreihe wurden Kinetikuntersuchungen bei -20°C durchgeführt, wobei die unterschiedlichen Reaktionszeiten durch das Variieren der Pumpengeschwindigkeit

Tabelle 17. Homopolymerisation von MMA bei -20°C (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

t_R [min]	Ausbeute [%]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D
5,7	57	55.800	92.300	1,65
3,1	61	55.100	81.600	1,48
2,1	64	54.300	79.500	1,46
1,6	54	57.000	78.100	1,37
1,3	60	57.000	78.100	1,37
1,1	60	43.900	67.800	1,54

Betrachtet man die Ergebnisse aus Tabelle 17, so stellt man fest, dass die Reaktionstemperatur kein oder nur geringen Einfluss auf die Ausbeuten und die Molekulargewichte nimmt. Wird die Verweildauer des Reaktionsmediums in der Anlage von 5,7 auf 1,1 min reduziert, so ändert sich der Wert für die Umsetzung von 57 auf 60 %, was wahrscheinlich auf die Ungenauigkeiten beim Wiegen zurückzuführen ist. Die Molekulargewichte (M_n) liegen alle um den Wert von 55.000 unabhängig von der Reaktionszeit. Dieses Verhalten lässt sich durch die schon mehrmals beschriebene limitierende Vermischung in der Kapillare erklären. Die Umsetzung erreicht also einen bestimmten Wert etwa 60 % und ab diesem Zeitpunkt ist die Viskosität so hoch, dass das Monomer nicht an das aktive Zentrum gelangen kann, um in die Kette eingebaut zu werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Blockcopolymerisation von St und MMA im Mikroreaktor erfolgreich realisiert werden konnte. Der Verbesserungsbedarf der Synthese liegt in der Erhöhung der Qualität der Vermischung in der Kapillare. Hierbei ist es vorteilhaft auf die Homopolymerisation von MMA zurückzugreifen, damit der Aufbau der Anlage sich vereinfacht. An dieser Modellpolymerisation kann das Strömungsverhältnis in der Kapillare erkannt, untersucht und verstanden werden. Es sollte in erster Linie versucht werden, die Durchmischung im Reaktor zu verbessern. Das geschieht entweder durch die Erhöhung der Temperatur oder dem Wechsel von laminarer zu turbulenter Strömung. Beide Ansätze zur Lösung des Problems haben Vorteile und Nachteile. Der Vorteil bei der Erhöhung der Temperatur liegt darin, dass die Geometrie des Reaktors beibehalten werden kann. Dagegen ermöglicht der Einbau von scharfen Kanten und der damit verbundenen Übergang zur turbulenten Strömung das Arbeiten bei tieferen Temperaturen, was die Anzahl der Nebenreaktionen minimiert und geringe Polydispersitäten zur Folge hat. Folgende Experimente sollen sowohl der Optimierung der Reaktionstemperatur als auch der Wahl der Strömungsart dienen.

8 Emulsionspolymerisation

Die radikalische Polymerisation lässt sich in homogener und heterogener Phase durchführen, wobei die Reaktionen in **homogene Phase**:

- a) die Substanzpolymerisation (fest, flüssig)
- b) die Lösungsmittelpolymerisation

und in **heterogener Phase**:

- a) die Suspensionspolymerisation
- b) die Emulsionspolymerisation.

sind.

Im Fall der Emulsionspolymerisation findet die Reaktion in den Micellen und nicht in den Monomertröpfchen wie bei der Suspensionspolymerisation statt. Die Vorteile der beiden Verfahren gegenüber der homogenen Führung der Polymerisation sind:

- kontrollierte Wärmeentwicklung (Trommsdorf-Effekt)
- keine Viskositätssteigerung
- Verwendung von Wasser als Lösungsmittel („green chemistry“)

Vor dem Start der Polymerisation wird eine Emulsion eines wenig wasserlöslichen Monomers im Wasser gebildet, wobei diese mit oder ohne Zuhilfenahme eines ionischen bzw. nicht ionischen Emulgators durchgeführt werden kann. In Anwesenheit von Tensiden bei einer Konzentration oberhalb der kritischen Micellen-Konzentration (KMK, CMC) findet die Polymerisation in den Micellen statt. Diese Micellen, welche durch die Zugabe des Emulgators gebildet werden, haben einen Durchmesser von ca. 4 nm und bestehen aus 50 – 100 Tensidmolekülen. Sie können das Monomer einschließen und vergrößern so ihren Radius um ca. 0,5 nm (Abbildung 57).

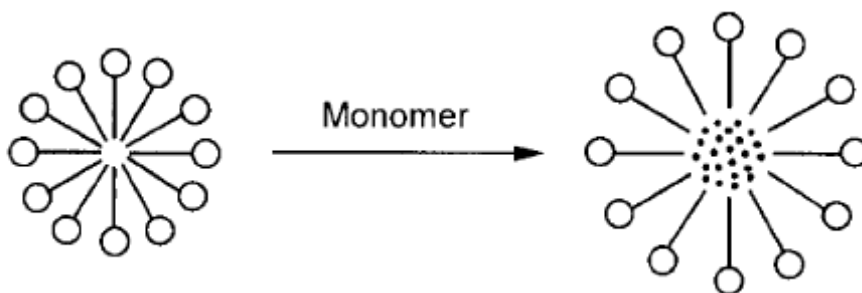


Abbildung 57. Aufnahme des Monomers von einer Micelle.^[79]

Das überschüssige Monomer verbleibt dabei fein verteilt in Form kleiner Tröpfchen (\varnothing ca. $1\ \mu\text{m}$) in der wässrigen Phase. Um die Größeunterschiede in der Dispersion zu verdeutlichen, wird folgende Abbildung vorgestellt:

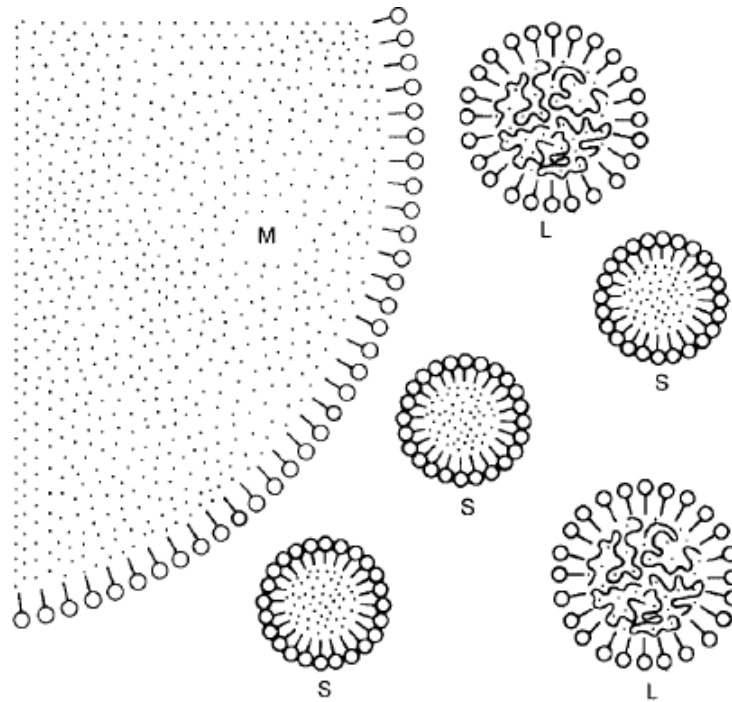


Abbildung 58. Schematische Darstellung der verschiedenen Partikel bei der Emulsionspolymerisation (S = monomerhaltige Micelle, L = Latexpartikel, M = Monomertropfen, • = Monomermolekül, \bigcirc — = Tensidmolekül).^[79]

Die Bildung der Latexpartikel ist von der Wasserlöslichkeit der Monomere abhängig und durch mehrere Theorien erklärbar, auf die noch näher eingegangen wird.

Der Start der Polymerisation erfolgt in der Regel durch den Zerfall eines wasserlöslichen Initiators. Dabei kommen vor allem Peroxodisulfate zum Einsatz, aber auch Redoxsysteme sind bei niedrigen Temperaturen verwendbar. Die Initiatorradikale entstehen meistens in der wässrigen Phase und reagieren im zweiten Schritt mit zum Teil gelöstem Monomer. Wird von 10^{21} Micellen pro dm^3 ausgegangen, wo Polymerisation ausschließlich in diesen statt, da die Dichte der Monomertropfen nur 10^{13} bis 10^{14} pro dm^3 Emulsion beträgt.

In diesem Kapitel wird noch ausführlich auf die Kinetik der Reaktion eingegangen, wobei es bei gegebener Teilchenzahl mehr Ansätze gibt, die sich unter anderem durch die mehr oder weniger ausgeprägte Fähigkeit der Radikale, die Latexpartikel wieder zu verlassen und in andere wieder eintreten zu können, unterscheiden. Hierfür ist die Häufigkeit der

Kettenübertragungsreaktionen und das Lösungsprodukt des Monomers im Wasser verantwortlich.

8.1 Grundlagen der Emulsionspolymerisation

Verlauf der Emulsionspolymerisation.

Wird der Verlauf der Emulsionspolymerisation über den gesamten Zeitraum betrachten, so lässt er sich anhand unterschiedlicher Geschwindigkeiten in drei Intervalle einteilen (Abbildung 59). Vereinfacht wird jeder Abschnitt dem jeweils stattfindenden Prozess zugeordnet:

- I. Polymerisation des Monomers in den Micellen,
- II. Polymerisation des aus den Tropfen nachgelieferten Monomers in die Micellen,
- III. Polymerisation des restlichen Monomers.

Die drei Intervalle sind in Abbildung 59 als Funktion der Polymerisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit Aufgetragen:

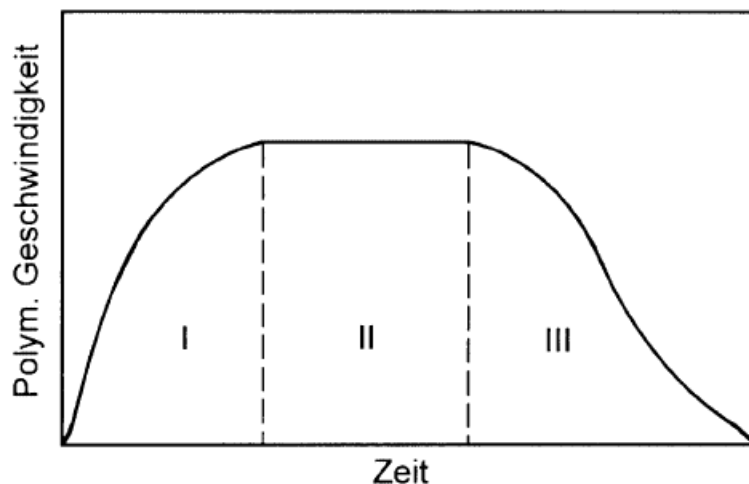


Abbildung 59. Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Geschwindigkeit der Emulsionspolymerisation.^[79]

Im ersten Intervall, in dem die Bildung der Radikale stattfindet, ändert sich die Anzahl der Partikel. Die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt dabei bis zu einem konstanten Wert an. Wird dieser erreicht (Intervall II), werden keine neuen Teilchen mehr gebildet und im Idealfall bleibt deren Anzahl und Polymerisationsgeschwindigkeit konstant. Verarmt das Reaktionsmedium an Monomer (Intervall III), nimmt folglich die Geschwindigkeit der Polymerisation wieder ab.

Mechanismus der Teilchenbildung.

Der Prozess der Teilchenbildung (Nukleierung), welcher trotz intensiver Forschung bisher nicht vollständig geklärt ist, ist sehr komplex. Harkins et al. schlugen 1947 die Micellen als Ort der Nukleierung vor.^[80, 81] Dieser Schritt wird als mizellarer Mechanismus der Nukleierung bezeichnet. Der Eintritt eines Radikals in eine Micelle bewirkt die Entstehung eines neuen Polymerpartikels. Smith und Ewart konnten 1948 den Mechanismus der Teilchenbildung quantifizieren. Die Bildung der Teilchen endet, sobald die Konzentration des gelösten Emulgators unterhalb der CMC abfällt. Dies wird dadurch bedingt, dass die leeren Micellen sich auflösen sowie von der neu gebildeten Oberfläche der Polymerpartikeln absorbiert werden.^[82, 83] Ist das Löslichkeitsprodukt des Monomers im Wasser gering, wie z. B. bei Styrol der Fall ist, so weist der Emulgator eine niedrige CMC auf.

Dagegen können bei anderen Monomer-Systemen große Abweichungen auftreten. Die stabilen Polymerpartikel werden auch ohne Tensid gebildet.^[84] Es sprechen also mehrere Tatsachen gegen das Nukleierungsmodell von Smith und Ewart: Die Partikel werden gebildet, obwohl keine Micellen im Reaktionsmedium vorhanden sind, vermehrt wasserlösliche Monomere stimmen nicht mit der Theorie überein und die gegen Ende der Nukleierung (Abbildung 59, I) vorhergesagte maximale Polymerisationsgeschwindigkeit wurde in der Regel nicht beobachtet. Aus diesem Grund wurden weitere Theorien zur Teilchenbildung entwickelt.

Als nächsten werden die drei möglichen Mechanismen aufgeführt, wobei die letzte Theorie eine Kombination aus der ersten beiden darstellt:

1. Micellare Nukleierung nach Smith-Ewart,
2. Homogene Nukleierung nach Fitch-Tsai,^[85]
3. Koagulative Nukleierung nach Gilbert.^[86]

Die Emulsionspolymerisationen können hiermit grob in zwei Kategorien unterteilt werden; zum einen diejenige bei denen die Emulgatorkonzentration oberhalb der CMC und zum anderen solche bei denen sie unterhalb der CMC liegt, einschließlich der Systeme, bei denen ganz auf Tenside verzichtet wird;^[87]

- Nukleierungsmechanismus unterhalb der CMC (homogene Nukleierung):

Da auf den Einsatz eines Emulgators verzichtet wird, werden auch bei der Polymerisationsführung keine Micellen gebildet. 1971 wurde von Fitch und Tsai ein „homogenes Nukleierungsmodell“ präsentiert.^[85] In diesem Fall reagieren die Radikale in der wässrigen Phase mit dem gelösten Monomer. Die so initiierte Polymerisation führt zu

wachsenden Oligomerradikalen, die bei Überschreiten einer kritischen Kettelänge nicht mehr wasserlöslich sind, wodurch das Wachstum abgebrochen wird. Die so entstandenen Oligomere fallen als primäre oder precursor Partikel aus. Diese an der Oberfläche des Polymerpartikels absorbierten Kettenabbruchsprodukte (termination products) können als Emulgator fungieren und dieses stabilisieren. Die so in *situ* entstandenen Tensidmoleküle können, wenn deren Konzentration hoch genug ist, die CMC erreichen. Der micellare Mechanismus kann jedoch nicht völlig ausgeschlossen werden. Deswegen haben Parameter wie die Wasserlöslichkeit des Monomers sowie die Konzentration des Initiators einen starken Einfluss auf den Ablauf der Emulsionspolymerisation.

- Nukleierungsmechanismus oberhalb der CMC:

Bei dieser Führung der Polymerisation ist der Mechanismus aufgrund der Präsenz der Micellen meist komplex. Es treten alle drei Typen der Nukleierung (s. o.) gleichzeitig auf,^[88] wobei der Mechanismus der micellaren Nukleierung in der Regel dominiert. Das Wachstum des Polymers ist nur in der wässrigen Phase möglich, wenn Oligomere die Funktion des Tensids übernehmen. Die Koagulation von neu gebildeten Partikeln findet ebenfalls statt. Das Entstehen der neuen Partikel setzt aus, sobald die Gesamtzahl der Polymerpartikel ausreicht, um alle gebildete Radikale abzufangen.

1984 wurde von Gilbert eine Verfeinerung der Theorie zur Emulsionspolymerisation vorgeschlagen.^[86] Die kolloidal instabilen Precursor-Partikel, die nach Erreichen ihrer kritischen Länge ausfallen sollten, koagulieren mit anderen zu wachsenden Polymerpartikeln. Wird durch die Anlagerung der Precursor-Partikel eine ausreichende Ladung an der Oberfläche erzeugt, können diese in der Emulsion stabilisiert werden. Die Konsequenz dieser Stabilisierung ist der Anstieg der Monomerkonzentration durch Quellung in den Partikeln. Die koagulierte Einheit ist nun ein stabiles Polymerpartikel, welches schnell wächst. Durch die Quantifizierung der Nukleierungsmodelle kamen Gilbert und Hansen (1992) zu dem Ergebnis, dass in den meisten Fällen micellare und homogene Nukleierung miteinander konkurrieren.^[89, 90]

Abbildung 60 zeigt die unterschiedlichen Bestandteile einer sich in der Polymerisation befindlichen Emulsion aus submikroskopischem Aufbau:

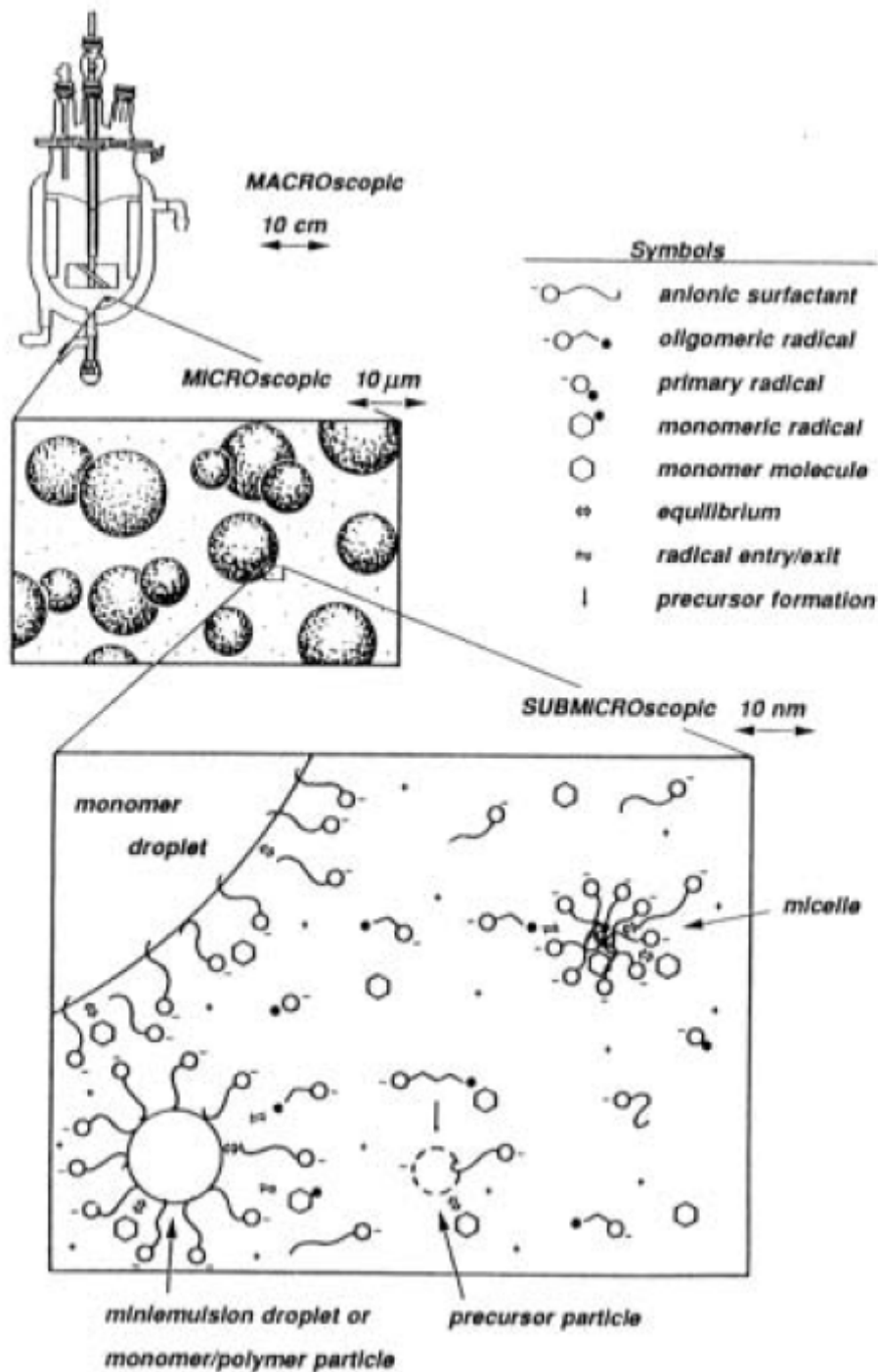
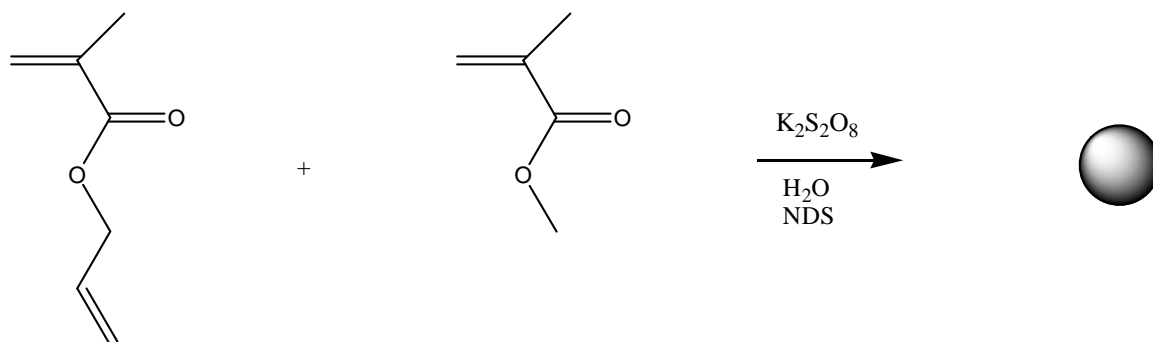


Abbildung 60. Submikroskopischer Aufbau einer Emulsion wachsender Polymerpartikeln.^[91]

Ein mathematisches Modell, das die verschiedenen Mechanismen miteinander kombiniert steht noch aus, und es ist für die Zukunft eine wichtige Aufgabe, ein solches zu entwickeln.

8.2 Synthese von Nanopartikeln durch Emulsionspolymerisation (Batch-Verfahren)

Dieser Teil der Arbeit setzt sich mit der Herstellung von innovativen Materialien wie Nanopartikeln auseinander, wobei im Vordergrund der Vergleich zwischen Batch-Reaktion und Mikroverfahrenstechnik stehen soll. Parallel zu diesen Untersuchungen wurde auch deren Anwendung z. B. beim Elektrosponnen und der Modifizierung von Polymerfilmoberflächen untersucht. Als erstes soll die konventionelle Synthese vorgestellt werden. Hierfür wurde der Aufbau, der in Abbildung 60 dargestellt wurde, um den Mechanismus der Emulsionspolymerisation zu verdeutlichen, verwendet. Als Modellsystem wurde die Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) mit Allylmethacrylat (AMA) als Vernetzter, Natriumdocecylsulfat (SDS) als Tensid und Kaliumperoxodisulfat als Initiator herangezogen, wobei das Verhältnis zwischen beiden Monomeren und die Temperatur variiert wurden. Es wurde auch die Größe der Partikel in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, dem Gehalt des Vernetztes sowie des Tensids untersucht.



Schema 9: Synthese der Nanopartikel, wobei als Monomere AMA und MMA verwendet wurden.

Betrachtet man Schema 9 so wird deutlich, dass beim Einbau des Vernetztes eine höhere Dichte in den Partikeln erwartet werden kann, womit man in kleinere Dimensionen vordringt. In der folgenden Tabelle wurden die Daten der synthetisierten Polymerpartikel festgehalten:

Tabelle 18. Abhängigkeit der Größe der Polymerpartikel von deren Zusammensetzung ($T = 75\text{ °C}$)

MMA [mmol]	AMA [mmol]	Ausbeute [%]	Größe [nm]
56	-	100	109
50	6	100	110
47	9	100	91
28	28	100	122
9	47	100	112
6	50	100	107
-	56	100	110

Tabelle 18 zeigt jedoch keine Abhängigkeit der Polymerpartikelgröße von deren Zusammensetzung. Die Werte liegen alle um ca. 100 nm, wobei kleine Änderungen auf die Messungenauigkeiten der dynamischen Lichtstreuung (DLS) zurückgeführt werden können. Als nächstes wurde der Einfluss des Reaktionszeitraums auf den Durchmesser der Polymerpartikel untersucht. Hierzu wurden nach regelmäßigen Zeitintervallen (5 min) Proben (0,6 ml) entnommen und mittels DLS untersucht.

Tabelle 19. Untersuchung der Emulsionspolymerisation von AMA über die Zeit ($T = 75\text{ °C}$).

t_R [min]	AMA [%]	Größe [nm]
5	19,3	830
10	7,7	64
15	13	86
20	8,5	83
25	9,3	111
30	4,3	103
35	0	109

Zusätzlich wurde zu dem betrachteten Zeitpunkt die Umsetzung des Monomers mit Hilfe eines Gaschromatograms ermittelt. Wird der Datensatz der Tabelle 19 graphisch dargestellt, wird einem die Abnahme des Durchmessers der Partikel und die Konvergenz gegen einen bestimmten Wert, in diesem Fall 110 nm, verdeutlicht (Abbildung 61).

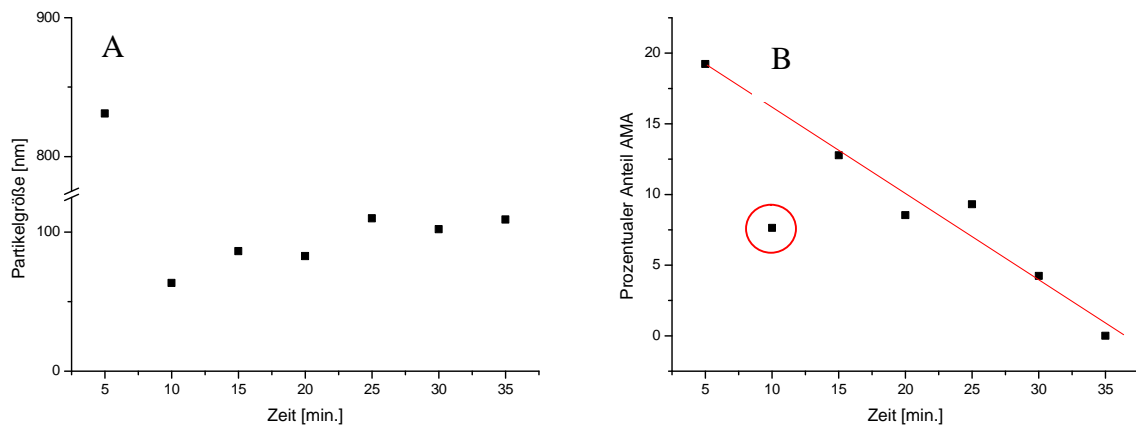


Abbildung 61. Änderung der Partikelgröße (A) und des Monomergehalts im Reaktionsgemisch (B) über den betrachteten Zeitraum.

Bei den relativ großen Partikeln (830 nm), die nach 5 min gemessen werden, handelt sich vermutlich um die Monomertropfen, deren Größe um 1 μm liegen sollte (siehe Kapitel 8.1). Diese verschwinden mit dem Fortschreiten der Polymerisation. Das Monomer wird zuerst auf die Micellen (63 nm) verteilt, in denen die Polymerisation stattfindet, solange AMA vorhanden ist. Am Ende der Reaktion können Polymerpartikeln um 100 nm isoliert werden. Betrachtet man den zweiten Graphen der Abbildung 61, so stellt man fest, dass eine Reaktion erster Ordnung vorliegt, wenn man den markierten Punkt nicht berücksichtigt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Partikelgröße nicht von dem Gehalt des Initiators sondern nur von der Reaktionszeit abhängt. Die mit der Methode synthetisierten Polymerpartikel sind ca. 100 nm groß. Um den Durchmesser zu verkleinern, sollten andere Verfahren wie z. B. die Mikroreaktionstechnik getestet werden.

8.3 Synthese von Nanopartikeln durch Emulsionspolymerisation mittels Mikroreaktionstechnik

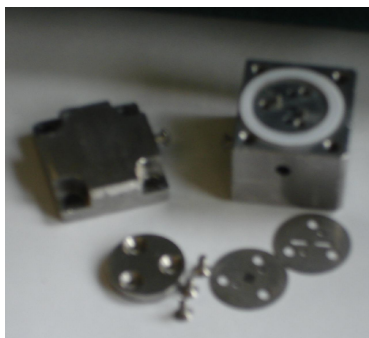


Abbildung 62: LH 2-Mischer (Ehrfeld AG).

Wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben wurde, zeichnet sich die Mikroreaktionstechnik durch eine sehr schnelle und effiziente Vermischung aus. Bei der Verwendung eines Mischers wie dem LH 2 (Ehrfeld AG) kann eine stabile Emulsion erzeugt werden, was eine Voraussetzung für die Mikroemulsionspolymerisation ist.

Mittels dieser Art der Emulsionspolymerisation können Polymerpartikel mit Durchmessern unter 100 nm erzeugt werden. Zu den schon aufgeführten Vorteilen des Einsatzes der MRT für die Darstellung der PMMA-PAMA-Partikel ist die kontinuierliche Reaktionsführung ein weiterer Pluspunkt. Um die Effizienz der Vermischung mittels MRT zu demonstrieren, wurde Emulsion einmal mit einem KPG-Rührer und einmal mit dem LH 2 (Abbildung 62) erzeugt. Hierbei wurde die Beständigkeit der Emulsion kontrolliert, indem man die aufgefangenen Proben über eine längere Zeit (ca. 1 h) betrachtet. Nach ca. 1 h. hatte sich die Probe, die mit konventionellem Mischen erzeugt wurde getrennt, während die andere immer noch eine stabile Emulsion (keine Phasenseparation) darstellte (Abbildung 63).



Abbildung 63: Die linke Emulsion wurde mittels LH 2 und die rechte mit einem KPG-Rührer hergestellt (Bild nach einer Stunde).

Nach Angaben der Ehrfeld AG soll die Güte der Emulsionspolymerisation vom Gesamtdurchfluss abhängig sein. Darum wurde die Größe der Monomertropfen mittels DLS bei unterschiedlichen Pumpengeschwindigkeiten gemessen. Es kamen folgende Werte zustande:

Tabelle 20. Emulsionen, die mit LH 2 hergestellt wurde (* Stabilität der Emulsion nach 1 h, - nicht bzw. + stabil, ¹ konnte keine Emulsion erzeugt werden).

GF [ml/min]	Stabilität*	Micelle [nm]
2,0 ¹	-	-
4	-	501
5	+	302
7	+	200
8	+	187
9	+	198 & 501
11	+	141 & 398

Die Größe der Monomertropfen bzw. Micellen und die Stabilität der Emulsion sind sehr stark vom Gesamtfluss (GF) abhängig. So wird bei kleinen Pumpengeschwindigkeiten ein zwei Phasen-System beobachtet (Tabelle 20). Dagegen ist bei höheren Durchflüssen die Herstellung einer stabilen Emulsion möglich, wobei ab 9 ml/min eine bimodale Verteilung festgestellt wird. Die Erklärung für dieses Phänomen könnte in der verwendeten Messmethode (DLS) liegen. Da Partikel oder Tröpfchen über 1 µm nicht gemessen werden, könnte auch bei den Proben von 4 bis 8 ml/min eine bimodale Verteilung vorliegen, die aber als solche nicht detektiert wird. Werden dagegen die Tropfen feiner bei hohen Durchflüssen (501 bzw. 398 nm), können diese mittels DLS gemessen werden. Trotz des ersten Eindrucks aus Tabelle 20 könnten also die Emulsionen bei 9 bzw. 11 ml/min von besserer Qualität sein. Aufgrund des limitierten Volumens des Reaktors (46 ml) und der Reaktionszeit können bei einem Gesamtdurchfluss über 10 ml gearbeitet werden nur noch Ausbeuten unter 10 % erhalten werden.

Der Aufbau der Anlage war mit dem für die Styrol-Homopolymerisation identisch abgesehen von der Kapillarenlänge sowie der Verwendung des LH 2 statt des LH 25 als Mischer. Es wurden mehrere Versuchsreihen erstellt, wobei Polymerisationsparameter wie Reaktionstemperatur und -zeit variiert wurden. Die Kapillare stellt ein geschlossenes System dar, wodurch es möglich wird bei höheren Temperaturen (80 °C) als konventionell (75 °C) zu arbeiten, wobei alle Reaktionen nur mit MMA als Monomer durchgeführt wurden.

Tabelle 21. Emulsionspolymerisation von MMA (T = 80 °C).

t_R [min]	GF [ml/min]	Ausbeute [%]	Partikelgröße [nm]
3	15	6,7	69
5	9	8,5	50 (80%) & 106
6,5	7	9,6	53

Wie schon erwähnt, werden die Partikel über 1 μm durch DLS nicht gemessen, so dass man bei der Probe ($t_R = 3$ min) mit dem Vorhandensein von Tröpfchen dieser Größe rechnen muss. Das Monomer wird mit der fortschreitenden Zeit auf die Micellen verteilt und man beobachtet eine bimodale Verteilung, da die Größe der Monomertropfen verkleinert wird. Bei der letzten Proben (Tabelle 21) ist das „Abfangen“ des Radikals (Kapitel 8.1) weitgehend abgeschlossen und es liegt einheitliche Verteilung in der Emulsion vor.

Als nächstes wurde die Emulsionspolymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es wurde ein Temperaturbereich von 60 bis 90 °C abgearbeitet.

Tabelle 22. Emulsionspolymerisation von MMA.

T [°C]	GF [ml/min]	t_R [min]	Ausbeute [%]	Partikelgröße [nm]
60	6	8	-	97 (10 %) & 923
75	4	11	10	51 (87 %) & 326
75	3	16	29	57
90	2	21	38	56 (84%) & 147
90	1,8	26	53	55

Wird die Polymerisation bei 60 °C durchgeführt, so ist die Ausbeute nach 8 min so gering, dass das Polymer sich nicht isolieren lässt. Wird die Temperatur erhöht, können ausreichende Umsetzungen realisiert werden. Wie auch schon bei den Versuchen aus Tabelle 21 beobachtet wurde, wird eine bimodale Verteilung in der Partikelgröße bei geringen Ausbeuten (Tabelle 22) festgestellt. Geht man zu längeren Reaktionszeiten über, wird die Verteilung einheitlich (dieses Verhalten wurde schon für die Versuchsreihe bei 80 °C ausführlich erläutert). Eine Ausbeute von 100 % konnte aufgrund der Größe des Reaktors, des limitierten Gesamtflusses (Tabelle 19) und der Reaktionszeit nicht erreicht werden. Vergleicht man die Größe der

Polymerpartikel, die mittels konventioneller (Tabelle 18) und mikroverfahrenstechnischer (Tabelle 22) Methode hergestellt wurden, so stellt man fest, dass bei der letzteren diese viel kleiner sind. Es war also möglich die Partikelgröße von ca. 100 auf 55 nm zu reduzieren.

8.4 Verwendung der Polymernanopartikel

8.4.1 Elektrospinning

8.4.1.1 Theorie des Elektrospinnings

Bei diesem Verfahren werden die Fasern mittels Anlegen einer Hochspannung an einen Flüssigkeitstropfen erzeugt. Die Flüssigkeit kann dabei entweder einer Schmelze oder eine Polymerlösung sein. Die Apparatur, die dieser Arbeit verwendet wurde, ist in Abbildung 64 dargestellt. Die Spritze ist mit der Polymerlösung oder Schmelze gefüllt, die durch eine als Elektrode dienende Edelstahlkanüle mit konstanter Geschwindigkeit abgegeben wird. Die Menge des ausgestoßenen Volumens pro Zeit wird hierbei mittels eines Schrittmotors eingestellt. Die Metallplatte stellt die Gegenelektrode dar.

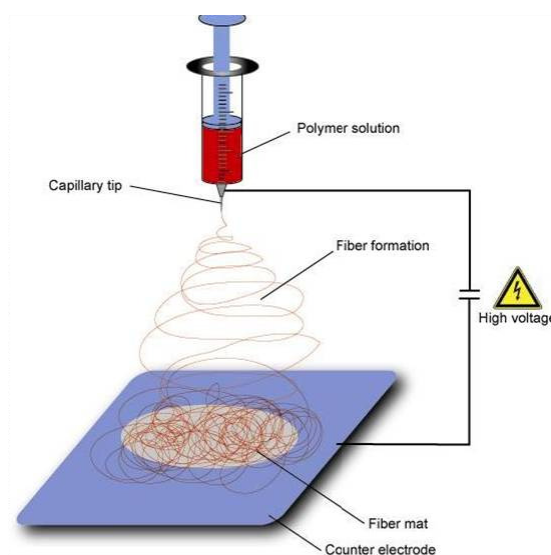


Abbildung 64. Aufbau der Apparatur zum Elektrospinnen.^[92]

Der an der Kanülenspitze befindliche Tropfen wird im Hochspannungsfeld aufgeladen, wobei die abstoßenden Kräfte der Oberflächenspannung entgegenwirken. Es bildet sich ein so genannter Taylor-Konus (Abbildung 65). Anhand von systematischen Untersuchungen an viskosen Flüssigkeiten folgte Taylor, dass es bei Newtonschen Flüssigkeiten eines Winkels von $\alpha = 49,3^\circ$ bedarf, damit ein Gleichgewicht zwischen den abstoßenden Kräfte und der Oberflächenspannung entstehen kann.^[93, 94]

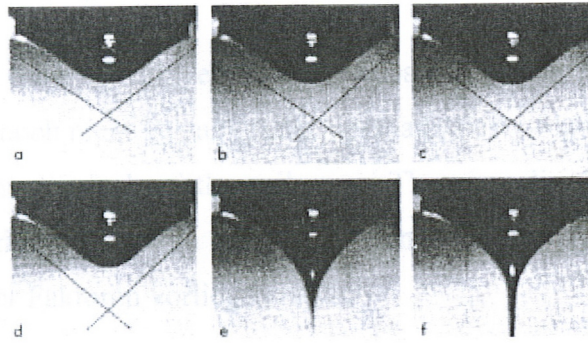


Abbildung 65. Ausbildung des Taylor-Konus.^[93]

Yarin kam zu dem Ergebnis, dass dieser Winkel für viskoelastische Polymerlösungen bei $\alpha = 33,5^\circ$ liegt.^[95] Wird der Grenzwert für die Spannung überschritten, übersteigen die elektrostatischen Kräfte die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Aufgrund dessen wird ein Strahl aus dem Tropfen, wodurch Material in Richtung der Gegenelektrode befördert wird. Die notwendige Mindestspannung lässt sich nach Taylor errechnen:

$$V_c^2 = 4 \frac{d^2}{l^2} \left(\ln \frac{2l}{r} - 1,5 \right) (0,177 \pi r \gamma)$$

V_c bezeichnet die Mindestspannung, d den Elektrodenabstand, l die Länge und r den Radius der Kapillare und γ die Oberflächenspannung.^[93, 94] Während bei der Newtonschen Flüssigkeit auf dem Weg zur Gegenelektrode gleichförmige Tropfen entstehen, wird bei einer viskoelastischen Polymerlösung ein Flüssigkeitsstrahl ausgebildet. Die Ursache für dieses Phänomen liegt darin, dass die Polymerketten ineinander verkettet sind, was die Bildung eines Tropfens verhindert. Die Streckung des Flüssigkeitsstrahls, die auf dem Weg zu der Gegenelektrode erfolgt, kommt durch die Ladungsabstoßung zustande. Da das Lösungsmittel gleichzeitig evaporiert, verfestigt sich die Faser. Der Strahl durchläuft nach einer kurzen Strecke einige Instabilitäten (bending instability), was zur Ausbildung des so genannten Envelope Cone führt, welcher sich fächerförmig zur Gegenelektrode hin ausbreitet.^[96] Wie in Abbildung 64 angedeutet wurde, folgt der Strahl zunächst einer direkten Linie zur Gegenelektrode, wird aber relativ schnell instabil. Anhand von Abbildung 64 entsteht der Eindruck, dass die kegelförmige Region der Instabilität aus einer Vielzahl einzelner Strahlen besteht. In der Tat handelt es sich um einen sich schnell bewegenden Strahl (Abbildung 65). Diese Instabilität ist die Ursache der Bildung ultradünner Fasern^[97, 98] und nicht, wie früher vermutet wurde, die wiederholte Aufspaltung des Strahls aufgrund der abstoßenden Kräfte durch die Oberflächenladung.^[99]

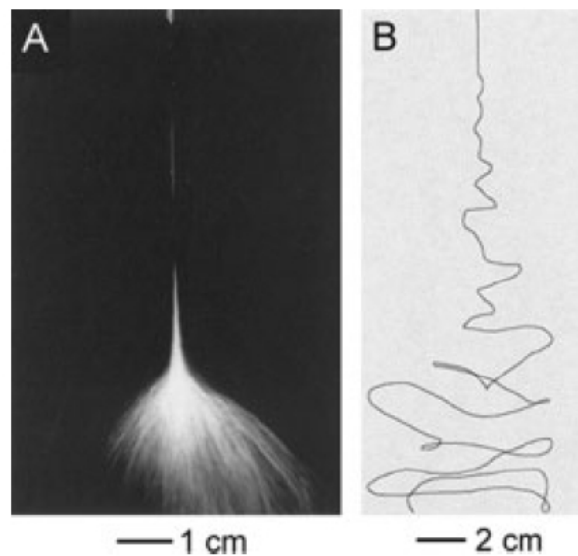


Abbildung 66. Die instabile Region eines Strahls am Beispiel einer PEO-Lösung.^[98]

Die Fasern in Abbildung 67, welche mittels elektrostatischem Spinnen hergestellt wurden, haben typischerweise einen Durchmesser von einigen hundert Nanometern bis zu einigen Mikrometern.^[100]

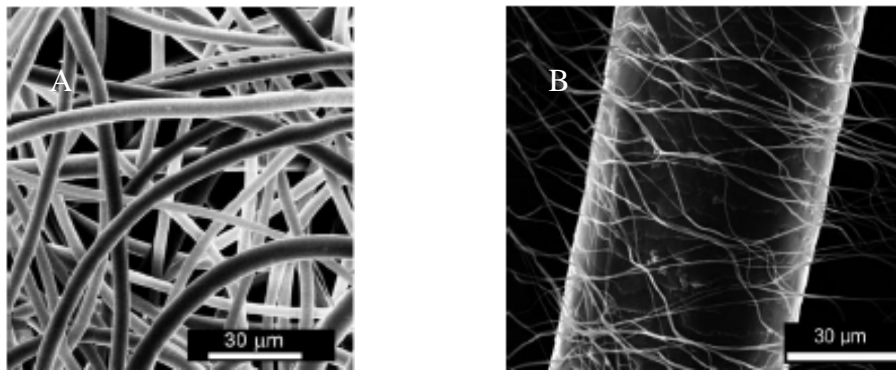


Abbildung 67. A. SEM-Aufnahme von Polyamid-Fasern (Schmelzelektrospinnen); B: SEM-Aufnahme einer Polyvinylalkohol-Faser (Elektrospinnen der Polymerlösung) und eines menschlichen Haares.^[92]

Durch das Abscheiden der Fasern auf der Gegenelektrode wird ein unorientiertes Faservlies erhalten. Dieses Verhalten kann durch die Konstruktion der Gegenelektrode beeinflusst werden. So wird durch die Verwendung von rotierenden Zylindern, Metallrahmen oder ähnlichen Gegenelektroden eine Abscheidung parallel orientierter Fasern erreicht.^[101, 102]

Die Bildung der Fasern wird durch viele Parameter wie z. B. Elektrodenabstand, elektrische Feldstärke sowie die Beschaffenheit der Gegenelektrode beeinflusst. Die Wahl des Lösungsmittels, das verwendete Molekulargewicht, die Konzentration vom gelösten Polymer und die Beeinflussung von Viskosität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit, durch

Hinzufügen von Salzen üben ebenfalls einen Einfluss auf die Struktur der Faser aus.^[100, 103] Hinzu kommt, dass die Bildung der Fasern während des Elektrosplinnens durch weniger gut zu kontrollierende Parameter wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst wird. So beobachtete Baumgarten das Anhaften von acrylischen Fasern am Kollektor bei einer herrschenden relativen Luftfeuchtigkeit von mehr als 60 Prozent, da diese auf ihrem Weg zur Gegenelektrode nicht vollständig trocknen werden kann.^[104]

8.4.1.2 Herstellung von Nanofasern aus Dispersion durch Elektrosplinning

Mittels Elektrosplinnen lassen sich Nanofasern aus Schmelzen und Polymerlösungen darstellen, wobei beide Möglichkeiten Nachteile mit sich bringen. So lassen sich beim Schmelzelektrosplinning nur Fasern mit relativ großem Durchmesser von ca. 1 µm herstellen. Beim Elektrosplinning aus Polymerlösungen werden oft organische Lösungsmittel verwendet, die das Verfahren dadurch unattraktiv für die Industrie erscheinen lassen. Wird dagegen Wasser als Lösungsmittel verwendet, wird die Anzahl der möglichen Polymere auf die wasserlöslichen reduziert, welche aufgrund ihres kleinen Durchmessers auch von Luftfeuchtigkeit angegriffen werden können. Die Möglichkeit wasserunlösliche Polymere aus Wasser als Lösungsmittel zu versplinnen, wurde schon von Stoilkovic weitgehend entwickelt.^[105] Hierfür wurde eine Emulsion des Kunststoffes, der elektroversponnen werden sollte, verwendet. Um die Viskosität der Lösung auf den gewünschten Wert zu bringen, wurde die Suspension mit wasserlöslichem Polymer vermischt. Nachdem die Faser mittels Elektrosplinnen erzeugt wurde, wurde das Matrixpolymer durch die Behandlung mit Wasser entfernt. Die Kunststofffaser bleibt aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Latexpartikeln bestehen. Diese stellen jedoch eine schwache Wechselwirkung im Vergleich zu elektrostatischer Anziehung oder kovalenten Bindungen dar. Aus diesem Grunde ist die Faser mechanisch relativ instabil. Will man die Stabilität erhöhen, so muss zwischen den Latexpartikeln eine elektrostatische Wechselwirkung oder eine kovalente Bindung bestehen. In Rahmen dieser Arbeit wurde letzterer Ansatz gewählt. Die ersten Schritte wurden aus oben genannten Verfahren^[105] übernommen. Nach dem Entfernen des Matrixpolymers sollten die verwendete Partikel, deren Synthese in Kapitel 8.2 beschrieben wurde, über die Doppelbindungen an deren Oberfläche (Abbildung 68) untereinander vernetzt werden.

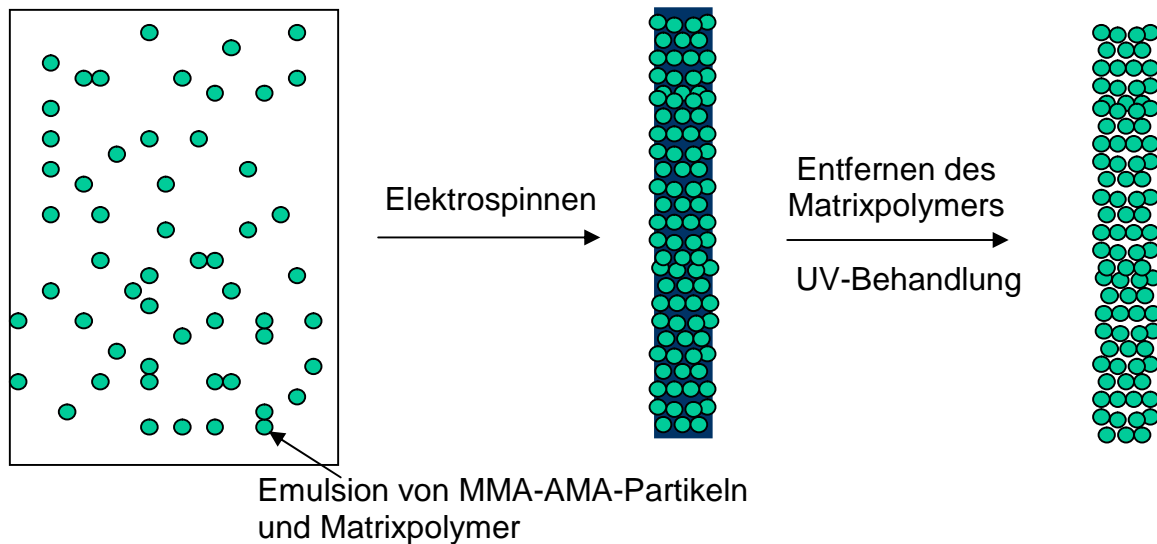


Abbildung 68. Konzept der Herstellung von mechanisch stabilen Fasern aus Dispersion.

Für die ersten Versuche wurde eine Lösung aus Matrixpolymer und einer Dispersion der Nanopartikel hergestellt. Als Matrixpolymer wurde eine zehnprozentige Polyvinylalkohol-Lösung (PVA-Lösung) verwendet. Die Lösung, die versponnen werden sollte, bestand zu 80% der Nanopartikemulsion und zu 20 % aus der PVA-Lösung. Als erstes wurden die Emulsionen mit Partikelgrößen von 91, 107 und 122 nm versponnen (Tabelle 23).

Tabelle 23. Angabe zu den versponnen Proben (Tabelle 18).

Partikelgröße [nm]	Feststoffgehalt [%]	\bar{d} [nm]	SD [nm]
91	21,9	634	127
107	22	720	142
122	21,9	834	147

Hierzu wurde die Lösung in eine 1 ml Spritze mit einer Kanüle ($\varnothing = 0,3$ mm) gegeben. Der Abstand zwischen Kanülespitze und Gegenelektrode wurde auf 20 cm eingestellt. Es wurde eine Spannung von 20 kV an die Elektrode angelegt, wobei die Vorschubsgeschwindigkeit auf 3 cm/h justiert. Die Luftfeuchtigkeit betrug während des Vorgangs 48 % und die Außentemperatur lag bei 20 °C.

Bei ersten Versuchen wurde die Ausbildung des Jets beobachtet. Während des Elektrospinnens konnte auch die Bildung der Tropfen wahrgenommen werden. Aus diesem

Grund wurde der PVA-Anteil in der Lösung im Folgenden erhöht werden und somit konnte eine höhere Viskosität erreicht, um das Spritzen zu verhindern. So wurden die Spinnlösungen aus 2 Teilen der Dispersion 91, 107 als auch 122 nm (Tabelle 23) und einem Teil aus PVA hergestellt. Die Bedingungen des Elektrosplennens waren mit denen aus den ersten Versuchen identisch. Aufgrund des besseren Spinnverhaltens der Lösungen konnten in diesen Fällen die Polymerlösungen erfolgreich versponnen werden (Tabelle 23). Um den Durchmesser der Faser bestimmen zu können, wurden mit dem digitalen Mikroskop Bilder aufgenommen mit dem Computer-Programm (ImageJ) analysiert und ausgewertet. Die Ergebnisse der Auswertungen wurden in Tabelle 23 zusammengefasst. Im Folgenden wurden, um die Struktur und um die Qualität der Faser zu verdeutlichen, zwei Bilder für eine der Proben abgebildet. Das erste Bild ist eine Übersichtsaufnahme bei 500facher Vergrößerung. Das zweite Bild ist eine Nahaufnahme der betrachteten Probe, wobei diese 5000fach vergrößert wurde.

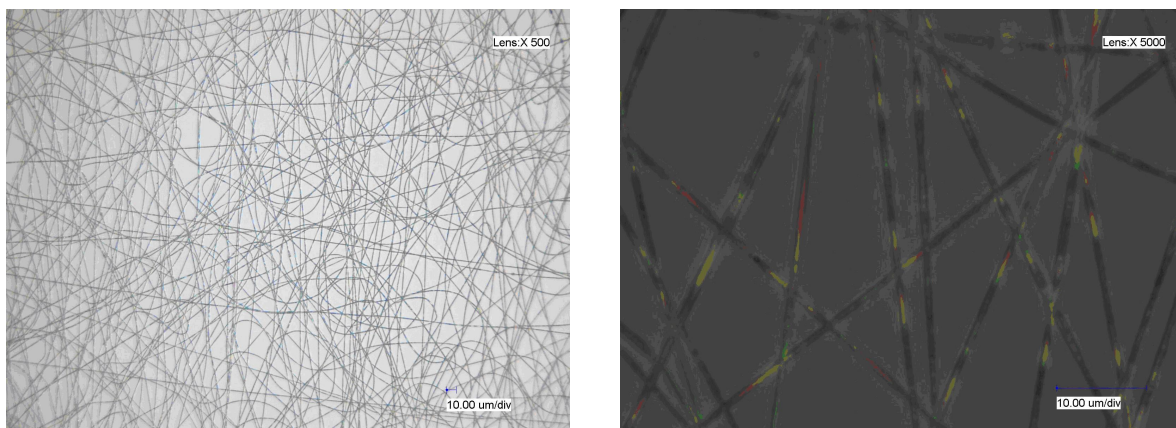


Abbildung 69. Fasern aus Dispersion mit der Latexpartikelgröße von 122 nm bei 500facher (links) und 5000facher (rechts) Vergrößerung; aufgenommen mit dem optischen Mikroskop.

Wie man aus der Abbildung 69 erkennen kann, ist die Qualität der Faser sehr gut. Es konnten keine Unregelmäßigkeiten in deren Struktur festgestellt werden. Die Durchmesser der Faser sind nahezu gleich, wenn man die Standardabweichung berücksichtigt (Tabelle 23).

Im nächsten Schritt wurde versucht, das Matrixpolymer aus den Fasern versucht herauszulösen. Hierzu wurde die Fasermatte für eine Stunde in Wasser eingelegt. Nach dem Trocknen wurden die Fasern erneut mittels optischen Mikroskops auf ihre Beständigkeit und ihren Durchmesser untersucht. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 24 zusammengefasst:

Tabelle 24. Durchmesserangaben der Faser nach der Wasserbehandlung.

Partikelgröße [nm]	\bar{d} [nm]	SD [nm]
91	745	127
107	956	172
122	619	114

Auch dies Mal wurden die Fasermatten unter dem optischen Mikroskop auf den Faserdurchmessern untersucht. Der Durchmesser (vgl. Tabelle 23 und Tabelle 24) der Faser wurde entgegen der Erwartung bis auf eine Probe größer.

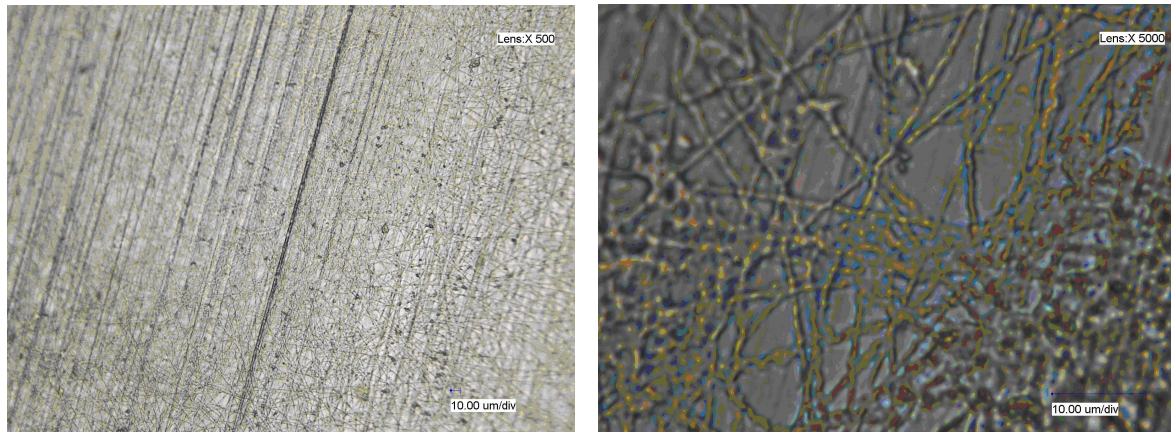


Abbildung 70. Fasern aus Dispersion mit der Latexpartikelgröße von 122 nm nach der Wasserbehandlung bei 500facher (links) und 5000facher (rechts) Vergrößerung; aufgenommen mit dem optischen Mikroskop.

Durch Herauslösen des Matrixpolymers sollten die Latexpartikel näher zusammenkommen. Das Fehlen von PVA lässt also die Faser „schrumpfen“. Zwischen den Partikeln herrschen aufgrund des kleineren Abstands stärkere Van-der-Waals-Kräfte, die für das weitere Bestehen der Fasermatte verantwortlich sind. Wird dagegen der Durchmesser größer, ist dies der erste Hinweis auf das „Auseinanderfallen“ der Faser. Die Bilder (Abbildung 70) bestätigen die Vermutung, da die Qualität des versponnen Materials abnimmt. Die Fasern sind nicht mehr glatt und als Ganzes zu erkennen. Das Polymer ist gequollen und zum Teil aufgelöst. Um die Annahme des Zerfalles der Fasermatte nach dem Entfernen des Matrixpolymers zu bestätigen, werden die Fasern bei noch höherer Vergrößerung mittels Elektronenmikroskop vor und nach der Behandlung mit Wasser untersucht und gegenübergestellt.

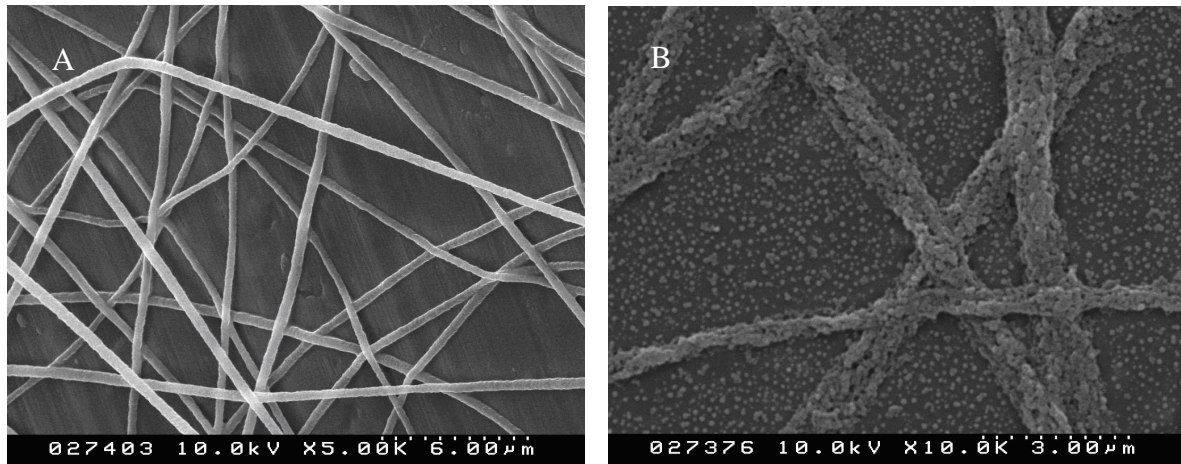
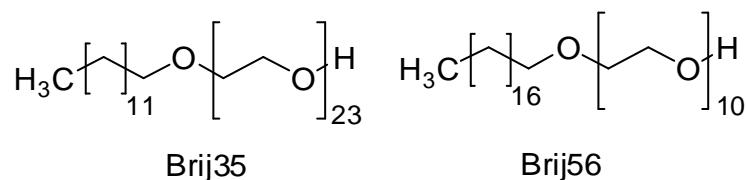


Abbildung 71. Fasern aus Dispersion mit der Latexpartikelgrößen von 91 nm, A: direkt nach dem Elektrosplennen; B: nach dem Entfernen des Matrixpolymers (aufgenommen mit SEM).

Abbildung 71 bestätigt die erste Annahme, dass die Faser nach dem Entfernen des Matrixpolymers unbeständig ist. Anhand des rechten Bilds (Abbildung 71, B) erkennt man die einzelnen Latexpartikel, die auf dem Untergrund verteilt sind, sowie die zum Teil erhaltene Faserabschnitte, die im optischen Mikroskop als intakte Struktur indifiziert wurde. Der Grund für dieses Phänomen liegt in der Verwendung des ionischen Tensids. SDS ist wegen der Sulfonatgruppe negativ geladen. Mit anderen Worten wird das Matrixpolymer entfernt, kommen die Latexpartikel näher einander und stoßen sich aufgrund der gleichen Ladung ab. Die elektrostatische Abstoßung überwiegt die van-der-Waals-Wechselwirkungen, was den Zerfall der Faser zur Folge hat.

Soll die Fasermatte beständig bleiben, muss der ionische Emulgator gegen nicht ionischen ausgetauscht werden. Für diese Zwecke wurde Brij 35 und 56 verwendet (Schema 10). Der Austausch des Tensids verläuft vollständig, da die Reaktion entropisch begünstigt ist.



Schema 10. Chemische Struktur der verwendeten nicht ionischen Emulgatoren.

Damit die Latexpartikel in Wasser dispergiert bleibt, werden an der Oberfläche viel weniger Emulgatormoleküle wie Brij 35 bzw. 56 als SDS-Ionen benötigt, damit wird das ionische Tensid freigesetzt, was eine Erhöhung der Entropie zur Folge hat.

Die Lösung mit nicht ionischen Emulgator wurde unter folgenden Bedingungen versponnen:

- 1 ml Spritze, Kanüledurchmesser 0,3 mm,

- Abstand zwischen den Elektroden 20 cm,
- Gewichtsverhältnis von Materialien in der Lösung: 25 % Latexpolymer, 6,25 % PVA, 1 % Tensid (Brij 35 bzw. 56),
- Flussrate von 0,3 ml/min.

Um die optimale Spannung zu ermitteln, wurde diese in ersten Experimenten von 15 bis 30 kV variiert. Dabei wurde der Faserdurchmesser, wie schon erläutert wurde, anhand der optischen Aufnahmen des optischen Mikroskops mittels der Software (ImageJ) ermittelt.

Tabelle 25. Der Faserdurchmesser aus den Dispersionen mit der Partikelgröße von 81 nm.

U [kV]	\bar{d}^1 [nm]	SD ¹ [nm]	\bar{d}^2 [nm]	SD ² [nm]
15	742	122	758	147
20	721	98	672	120
25	721	124	760	109
30	757	117	638	104

¹: Tensid: Brij 35, Leitfähigkeit: 98,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Oberflächenspannung: 46,04 \pm 0,03, mN/M; Viskosität: 0,207 Pa;

²: Tensid: Brij 56, Leitfähigkeit: 106,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Oberflächenspannung: 47,64 \pm 0,03 mN/M, Viskosität: 0,572 Pa.

Der Unterschied in Faserdurchmessern bei verschiedenen Spannungen ist kaum vorhanden. Alle Werte liegen für Brij 35 über 700 nm, wobei die Standardabweichung um 115 nm ist (Tabelle 25). Wird dagegen das Tensid mit höherem Molekulargewicht verwendet, so erhält man Fasern mit einem Durchmesser zwischen 638 und 760 nm. Im nächsten Schritt wird das Matrixpolymer erneut entfernt, wobei die Fasermatten für je eine Stunde Wasser ausgesetzt wurden. Auch in diesem Fall wurden die Faserdurchmesser bestimmt.

Tabelle 26. Wasserbeständigkeitstest, wobei die Proben für eine Stunde Wasser als Lösungsmittel ausgesetzt wurden.

U [kV]	\bar{d}^1 [nm]	SD ¹ [nm]	\bar{d}^2 [nm]	SD ² [nm]
15	509	90	518	97
20	479	89	548	103
25	496	98	656	112
30	546	128	568	88

Vergleicht man die Ergebnisse aus Tabelle 25/Tabelle 26, so kann festgestellt werden, dass der mittlere Durchmesser für alle Proben abgenommen hat. Der Wert liegt im Fall von Brij 35 sogar unter 500 nm. Die Resultate lassen den kleinen Abstand zwischen den Latexpartikel nach dem Entfernen des Matrixpolymers vermuten. Die Standardabweichung ist geringer geworden. Um den endgültigen Beweis für die Beständigkeit der Fasern ohne das Matrixpolymer zu erhalten, wurden die Fasermatten unter dem Elektronenmikroskop nach und vor der Behandlung mit Wasser untersucht.

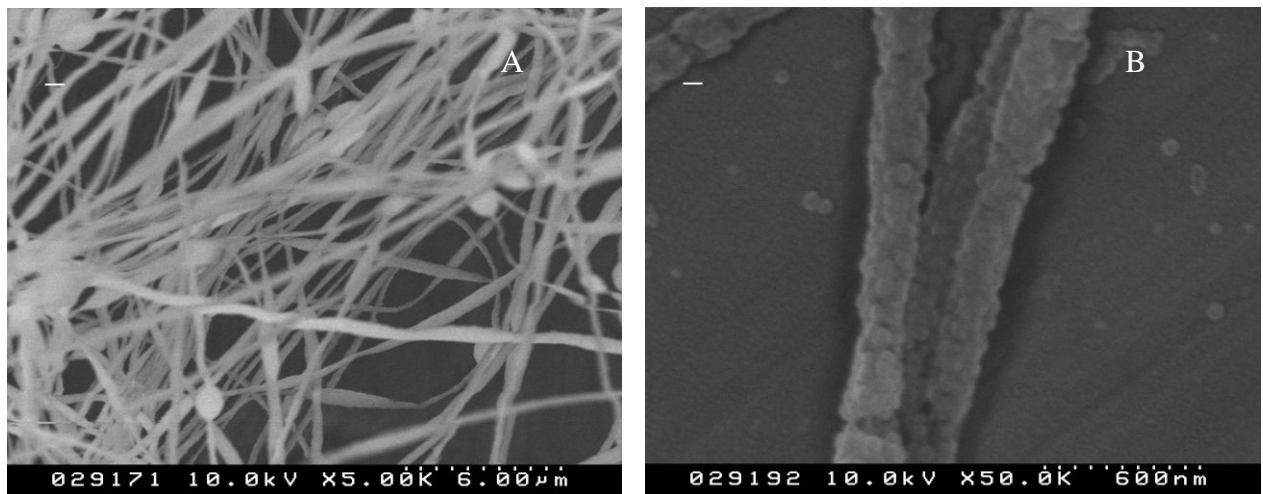


Abbildung 72. Die Faser (Brij 35) A: vor (Vergrößerung 5.000) und B: nach (Vergrößerung 50.000) dem Entfernen des Matrixpolymer.

Wie sich anhand der Abbildung 72 A und B zeigen lässt, ist die Struktur der Fasern gleich geblieben, wobei in beiden Fällen die sphärischen Partikel an der Oberfläche zu erkennen sind. Auch die Fasermatten, bei deren Herstellung Brij 56 verwendet wurde, wurden unter dem Elektronenmikroskop betrachtet. In diesem Fall sind die Fasern nach der Behandlung mit Wasser unter Verkleinerung des Durchmessers intakt (Abbildung 73) geblieben. Der Erhalt der Struktur ist die Voraussetzung für die im nächsten Schritt geplante Vernetzung der Partikel, da nur bei diesem Verhalten erwartet werden kann, dass die Doppelbindungen nah genug sind, um eine Bindung eingehen zu können.

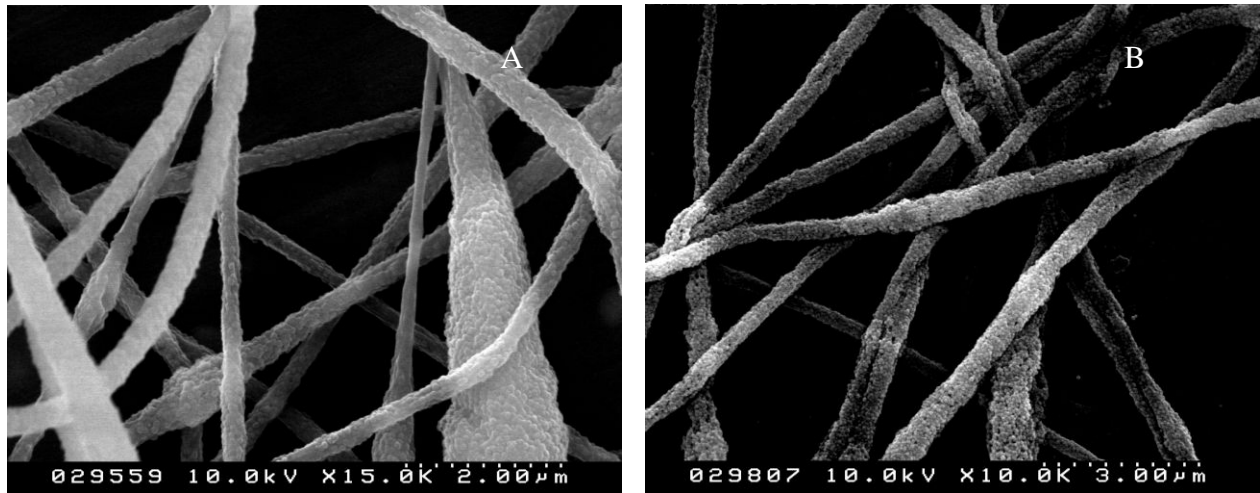


Abbildung 73. Die Faser (Brij 56) A: vor (Vergrößerung 15.000) und B: nach (Vergrößerung 10.000) dem Entfernen des Matrixpolymer.

Die Vernetzung sollte durch die Bestrahlung mit UV (354 nm) erzielt werden. So wurden die Fasermatten im UV-Reaktor für 18 h bestrahlt. Nach diesem Schritt hat sich der Durchmesser der Faser nicht verändert. Dieser lag bei 593 nm (SD 110) für Brij 35 und bei 644 nm (SD 89) für Brij 56 (Abbildung 73). Der Beweis, dass die Partikel untereinander vernetzt sind, wurde mittels IR-Spektroskopie sowie Lösungsversuche in Chloroform erbracht.

Will man die Materialien auf bestimmte Funktionalitäten wie z. B. Doppelbindungen, CO- sowie OH-Gruppen untersuchen, so eignet sich IR-Spektroskopie aufgrund der einfachen praktischen Durchführung als auch wegen ihrer Empfindlichkeit wie keine andere. Aus diesem Grund wurden die IR-Spektren vor und nach dem Vernetzen aufgenommen. Die Signale für die Doppelbindung (2950 cm^{-1}) und die Carbonylgruppe (1732 cm^{-1}) wurden ins Verhältnis zu einander gesetzt. Während vor dem Vernetzen das Verhältnis der Signalfächen 0,15 (Brij 56) und 0,34 (Brij 35) betrug, lag dieses nach der Photoreaktion bei $4,5 \cdot 10^{-3}$ (Brij 56) sowie $1,05 \cdot 10^{-2}$ (Brij 36). Das heißt, nach der Verknüpfung der Latexpartikeln sind kaum bis gar keine Doppelbindungen vorhanden.

Zusätzlich zur IR-Spektroskopie wurden die Fasermatten mit Chloroform für 1 h behandelt. Wären die Partikel untereinander nicht vernetzt, würde aufgrund der Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel die Faser zerfallen. Um die Faserstruktur nach dem Kontakt mit Chloroform zu untersuchen, wurden die Proben unter dem Elektronenmikroskop betrachtet. Wie man aus Abbildung 74 entnehmen kann, können keine Unterschiede vor und nach dem Test für die Beständigkeit der Fasermatten gegen Chloroform festgestellt werden.

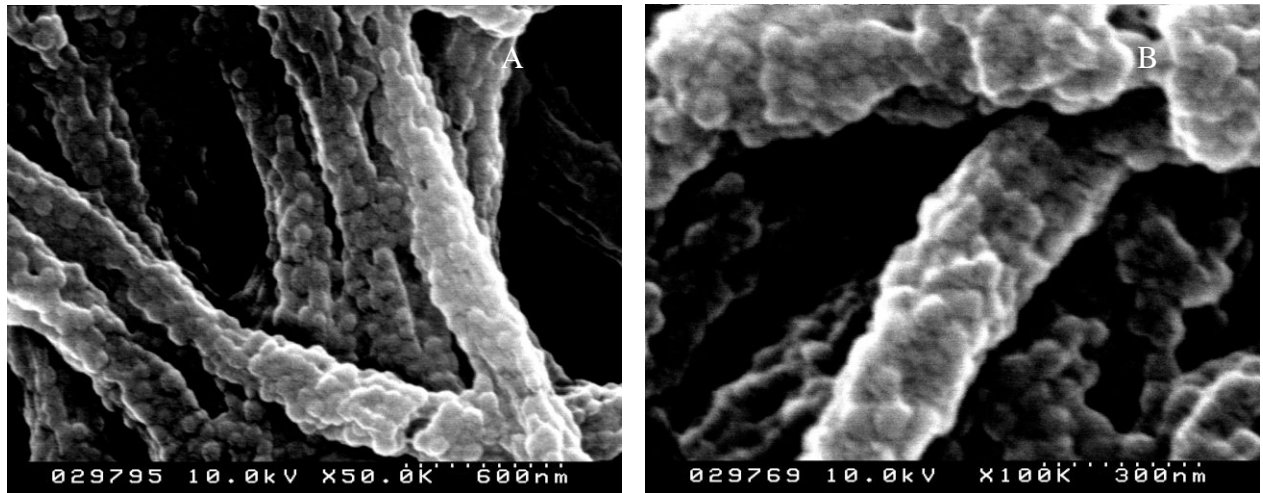


Abbildung 74. Faser nach dem Behandeln mit Chloroform A: Brij 35; B: Brij 56.

Es war möglich dem Prozesszyklus, welcher in Abbildung 75 zusammengefasst dargestellt ist, erfolgreich durchzuführen. Es konnten Fasermatten aus der wässrigen Lösung mittels Elektrospinning hergestellt werden. Im nächsten Schritt wurde das ionische Tensid, welches bei der Synthese zur Anwendung kommt, gegen ein nicht ionisches ausgetauscht, um damit den Zusammenhalt der Faser nach der Entfernung des Matrixpolymers zu gewährleisten.

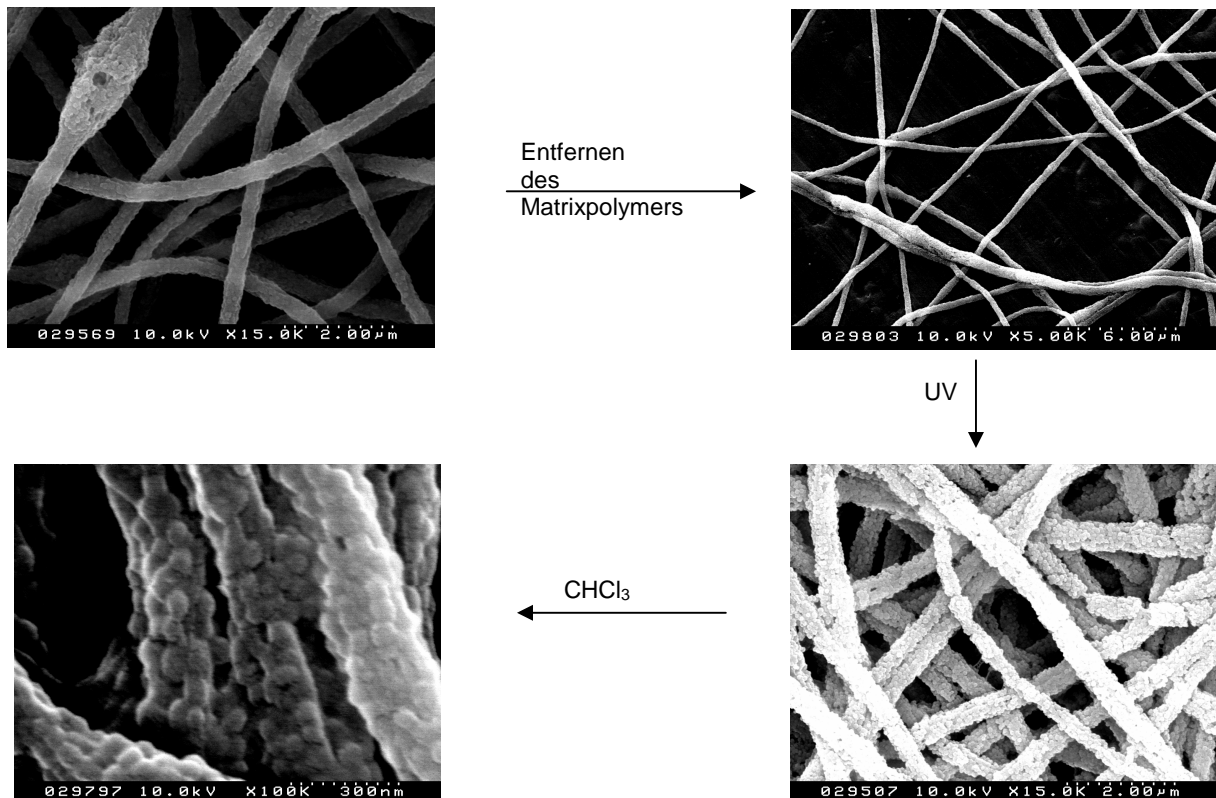


Abbildung 75. Prozesszyklus für die Herstellung von stabilen Fasermatten aus wässrigen Dispersion.

Nachdem das PVA entfernt wurde, werden die Doppelbindungen an der Oberfläche der Partikel mittels UV-Bestrahlung nachträglich vernetzt. Die Fasermatten sind somit nicht nur wasser- sondern auch gegen alle anderen Lösungsmittel stabil. Zu diesem Vorteil kommt noch die höhere mechanische Stabilität der Faser im Vergleich zu denen, die nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden.

8.4.1.3 Einarbeiten der Nanopartikeln in Polymerfilme

Als letztes in diesem Kapitel soll die Verwendung der PAMA-PMMA-Nanopartikeln als Additiv besprochen werden. Wie es schon bei der Besprechung deren Synthese erwähnt wurde, sind die Partikel vernetzt. Aus diesem Grund werden diese entweder durch Suspendieren im Lösungsmittel, in dem auch das Polymer löslich ist, oder durch Einarbeiten in die Polymerschmelze eincompoundiert. Da im Labor die erste Variante einfacher zu realisieren ist, wurden die Polymerpartikel sowie Polymethylmethacrylat ($M = 90.000$) in Chloroform im Verhältnis 1 zu 1 zusammengebracht und gerührt bis eine einheitliche Suspension entstand. Die Größe der Latexpartikel betrug einmal 100 nm und das andere Mal 124 nm, wobei diese nach Schema 9 hergestellt wurden. Im nächsten Schritt wurde diese Partikel zu Polymerfilmen verarbeitet (Abbildung 76).

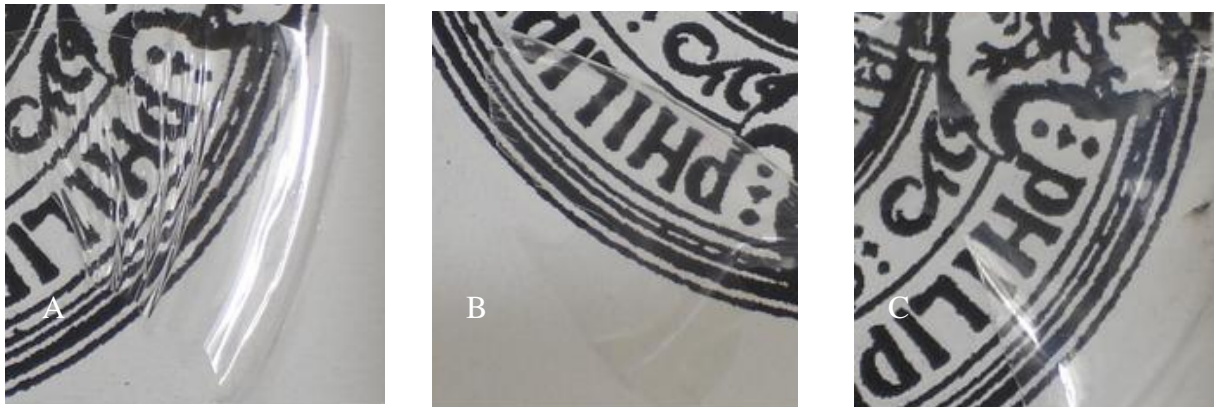
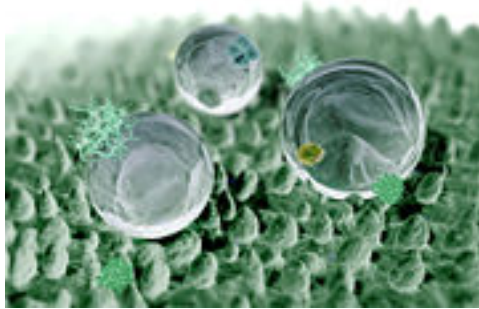


Abbildung 76. Polymerfilme: A: PMMA, B: PMMA und Polymernanopartikeln (124 nm), C: PMMA und Polymernanopartikeln (100 nm).

Alle Filme sind transparent, da der Brechungsindex des Polymers in diesem Fall PMMA und den PMAM-PMMA-Partikeln gleich ist. Durch die Verwendung der Nanopartikel als Additive wurde die Mikrostrukturierung der Polymerfilmoberfläche angestrebt. Aus diesem Grund wurde ein großer Massenanteil an Polymernanopartikeln bei der Herstellung der Folie verwendet. Durch die erzeugten Unebenheiten, die den Noppen der Lotuspflanze entsprechen

sollen, wurde ein Lotuseffekt erwartet, der zu einer geringen Benetzung der Oberfläche aufgrund deren Strukturierung führt. Wasser bildet wegen den Kohäsionskräften Tropfen, um die Oberfläche zu minimieren. Bei dem Kontakt der Flüssigkeit mit dem Substrat wirken die Adhäsionskräfte, die die Benetzung der Oberfläche verursachen. Tritt Wasser in den Kontakt



mit der Oberfläche z. B. eines Films in Kontakt, kommt es zur vollständigen Benetzung wenn die Adhäsionskräfte die Kohäsionskräfte überwiegen. Bei dem Lotuseffekt sind dagegen die Adhäsionskräfte aufgrund der Mikrostrukturierung (Abbildung 77) so gering, so dass die Kohäsionskräfte innerhalb der Flüssigkeit überwiegen und es zu keiner Benetzung kommt.

Abbildung 77: ein Beispiel für die Strukturierung der Oberfläche (Lotuseffekt).^[106]

So wurden alle drei Filme auf das Auftreten des Lotuseffekts untersucht, wobei für diese Zwecke der Kontaktwinkel gemessen und die Oberfläche unter dem Elektronenmikroskop betrachtet wurde, um die Aussage über die Oberflächenstruktur treffen zu können.

Tabelle 27. Zusammensetzung der Folien, Ergebnisse der Kontaktwinkel-, Härte- und Glaspunktmessungen.

PMMA/Partikeln	Kontaktwinkel [°]	Härte	T _g [°C]
1/-	74,4	15,18	105
1/1 ^{100 nm}	94,5	15,52	119
1/1 ^{124 nm}	78,6	13,12	119

Wie man aus der Tabelle 27 entnehmen kann, nimmt der Kontaktwinkel für den Film, bei dem die Partikel mit 100 nm eincompoundiert wurden, um 20° zu. Dagegen fällt der Effekt bei den Nanopartikeln von 124 nm geringer aus. Die Bilder (Abbildung 78) der Filmoberflächen, die mit dem Elektronenmikroskop aufgenommen wurden, zeigen deren Strukturierung mit den Nanopartikeln, die zum Teil agglomerieren. Diese Unebenheiten sind für die Erhöhung des Kontaktwinkels sogar bis zu 20° verantwortlich. Die Agglomerate sind bei den Partikeln von 124 nm größer (Abbildung 78, B, rote Markierung), was deren Dichte auf der Filmoberfläche im Vergleich zu den Polymerpartikeln von 100 nm (Abbildung 78, A, rote Markierung) gering ausfallen lässt.

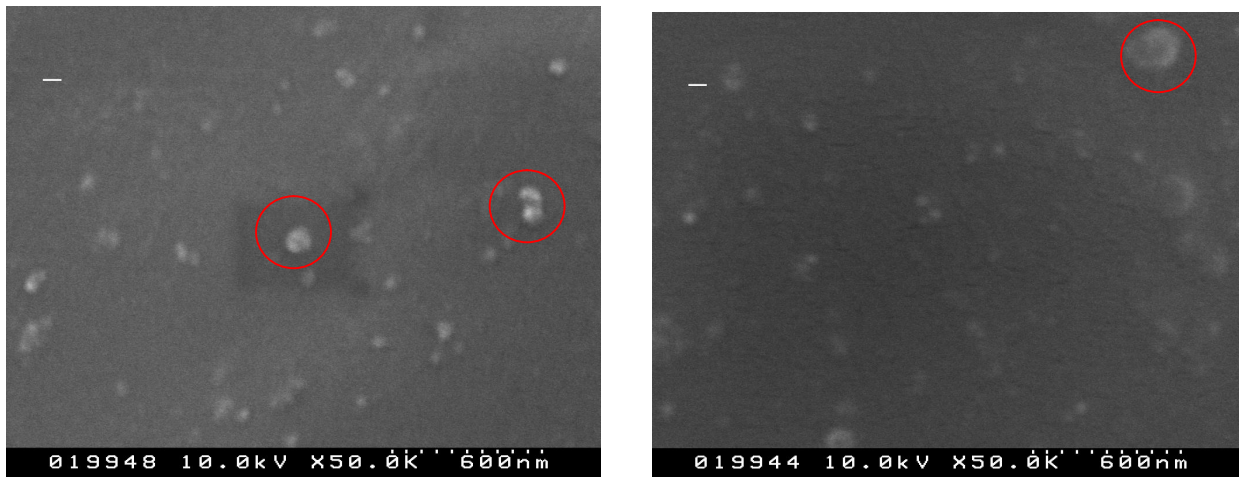


Abbildung 78: SEM-Aufnahmen der Filmoberfläche (A: 100nm, B: 124 nm), wobei die größte Agglomerate rot markiert wurden.

Die Härte der Filme wurde vermessen, wobei diese sich kaum bis gar nicht verändert hat. Dagegen steigt der Glaspunkt für die Polymere mit dem Compound von 105 auf 119 °C in beiden Fällen (Tabelle 27).

Zusammenfassend stellt man fest, dass es möglich war durch das Einarbeiten der Polymernanopartikel den Lotuseffekt zu realisieren. Auch die Veränderung der thermischen Eigenschaften in Form des Glaspunkts konnte beobachtet werden. Die Filme blieben aufgrund der Wahl der Monomere bei der Herstellung der vernetzten Nanopartikeln transparent. Hierzu kommt noch die Verbesserung der Eigenschaften (Erhöhung des Kontaktwinkels und der Glastemperatur).

9 Synthese von Silbernanopartikeln

9.1 Grundlagen zu Silbernanopartikeln

Neben den antibakteriellen Eigenschaften, die noch ausführlich diskutiert werden, zeigt Silber neben Kupfer und Gold Plasmonenresonanz, die durch die IR- bzw. UV-VIS-Strahlung angeregt werden kann. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen den Plasmonen bei Ag höher als bei anderen Metallen.^[107] Unter Plasmonenresonanz versteht man eine kollektive Schwingung aller Elektronen - das Mie-Plasmon - eines Nanopartikels. Im Fall sphärischer Partikel wirkt diese unabhängig vom Einfallswinkel sowie der Richtung des elektrischen Feldvektors (E-Vektor), also der Polarisationsrichtung. Silber ist als einziges Material in der Lage durch die Plasmonenresonanz den gesamten visuellen Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm (Abbildung 79) abzudecken vermag, wobei die Geometrie des Partikels (Form und die Größe) eine entscheidende Rolle spielen.^[108, 109]

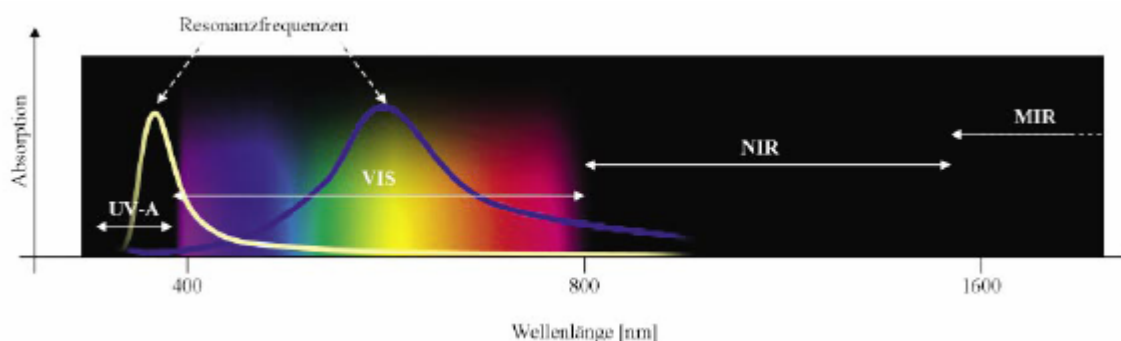


Abbildung 79. Plasmonen-Absorptionsbande von zeppelinförmigen Silberpartikeln im Glas.^[110]

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Berichten zu der Synthese von Silbernanopartikeln, die in zwei Kategorien grob zu unterteilen wäre:

- a) konventionelle,
- b) nicht konventionelle Methode.

Unter der konventionellen Herstellungsmethode versteht man eine nasschemische Synthese, die sich von der Lee-Meisel oder Creighton-Methode ableiten lässt. In diesem Fall wird ein Silbersalz mit Hilfe eines Reduktionsmittels zu elementarem Silber reduziert. Aufgrund des Reduktionspotentials des Metalls kann man eine wässrige bzw. alkoholische Suspension von Silbernanopartikeln ohne Zugabe weiterer Liganden erhalten. Aggregation wird in diesem Fall durch die elektrostatische Schicht, die um das Partikel gebildet wird, unterdrückt. Werden

die Silbernanopartikel in einem organischen Lösungsmittel gebildet, ist der Zusatz von Liganden, die die Partikel stabilisieren sollen, unerlässlich. Die Stoffe, die die Aggregation verhindern können, sind so genannte „self-assembled monolayers“,^[111] Polymere,^[112, 113] Dendrimere^[114] und Moleküle,^[115] die an der Oberfläche des Metallpartikels gebunden werden können. Werden die Zusatzstoffe am Anfang der Reaktion ins Gemisch zugegeben, können aufgrund der Affinität vom Silber zum Ligand anisotrope Partikel entstehen.^[116]

Nicht konventionellen Methoden sind:

- Hochtemperaturreduktion von Silberionen in poröser Matrix,^[117]
- Vakuumkondensation des Silbers auf Template,^[118]
- photoinduzierte^[119] oder elektrochemische^[120] Reduktion der Salze.

Alle Syntheserouten zur Darstellung von Silbernanopartikeln haben ihre Vor- und Nachteile. Welche Methodik schlussendlich gewählt wird, hängt von der Anwendung der Partikel ab. Wird die Reaktion nach konventionellem Verfahren durchgeführt, so ist es nicht möglich die Partikelgröße gezielt einzustellen. Für die katalytische Anwendung ist eine Größe von 10 nm vom Vorteil (Volumen zu Oberflächenverhältnis sehr günstig), dagegen sind die Partikel mit diesen Abmessungen für den Einsatz in der Optik unbrauchbar. Kleine Partikeln können nicht effizient mit dem Licht wechselwirken. Die optimale Größe für die Anwendung im optischen Bereich liegt zwischen 50 – 100 nm, die mit der konventionellen Methode nur bedingt synthetisierbar sind. Die Hauptprobleme bei der Herstellung der Nanopartikel nach nicht konventionellem Verfahren sind:

- die breite Größenverteilung der Partikeln,
- der Kostenfaktor,
- die Methoden lassen sich schwer bis gar nicht „upscale.“

Aus diesem Grund wird weiterhin an der Entwicklung der Synthese zur Darstellung der Silbernanopartikel gearbeitet.

In der vorliegenden Arbeit wurden Silberpartikel als Additiv für Polymere, in diesem Fall für Polystyrol, verwendet. Aus diesem Grund wird hauptsächlich auf die Literatur, in der die Partikel in ähnlicher Weise angesetzt wurden, eingegangen.

So wurden die Silbernanopartikel mit Polymer beschichtet oder in diesem als Additiv eingearbeitet. Als Kunststoffe wurden z. B. Polydimethylsiloxan,^[121] Poly-4-vinylpyridin,^[122] Polystyrol, Polymethacrylat^[123] sowie Teflon^[124] verwendet. Durch die Verbindung von Nanopartikel und Polymer erhoffte man sich die Verträglichkeit zwischen der

Partikeloberfläche und dem Medium, das bei der Anwendung dazukommt, zu erreichen. Gleichzeitig soll die Polymerhülle der Silberpartikel diese vor chemischen Angriffen schützen. Die Beschichtung mit Polystyrol bzw. Polymethacrylat wurde mittels Emulsionspolymerisation^[123] erreicht, wobei Partikel mit Größen zwischen 2 und 10 nm resultieren (Abbildung 80).

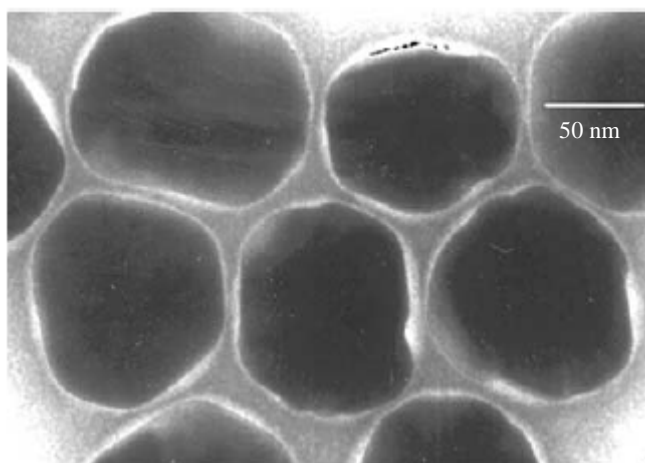


Abbildung 80: TEM-Aufnahmen der Silberpartikel mit Polystyrol- bzw. Polymethacrylat-Hülle (die Maßstabsleiste entspricht 50 nm).^[123]

Im Gegensatz zu der porösen Metalloxid-Schicht schützt die Polymerhülle aus Polymer die Partikel von chemischen Angriffen, sei es durch Sauerstoff oder andere Stoffe. Ein Beispiel, dass das Reaktionsverhalten von Silber sich durch die Polymerhülle verändert hat, ist die ausbleibende Reaktion mit Chloridionen. Die Zugabe von Natriumchlorid hat bei den Partikeln mit der Polystyrol-Hülle keine Auswirkung (Abbildung 81) auf die Plasmonenresonanz. Dagegen wird diese bei den ungeschützten Silberpartikeln enorm geschwächt.

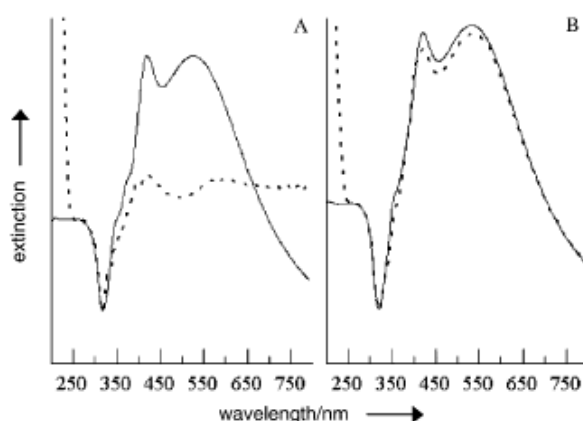
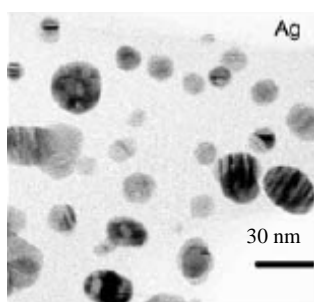


Abbildung 81. UV-VIS-Spektrum A: nicht und B: beschichtete Silbernanopartikel in Wasser (—) bzw. 1,8 M NaCl-Lösung (- - -).^[123]

Die Resistenz der Silberpartikeln gegenüber Chloridionen sowie die vorhandene Möglichkeit diese mit Biomolekülen zu funktionalisieren erlauben deren Einsatz in der Bioanalytik, wobei die Nanopartikel als optisches Label fungieren.

Ein weiteres Polymer, das mit Silbernanopartikel in Verbindung gebracht wurde, ist Teflon AF. Dieser Kunststoff zeichnet sich durch einen sehr kleinen Brechungsindex (niedriger als der von Wasser) und gleichzeitig eine minimale Dielektrizitätskonstante aus.^[125] Aufgrund der optischen Eigenschaften (transparent von IR bis zu UV) und der hohen chemischen Beständigkeit sind nicht nur die optischen, sondern auch katalytischen Anwendungen von Silbernanopartikel in Teflon als Matrix bei hohen pH-Werten interessant. Es gibt mehrere Syntheserouten, um diese Materialien (Abbildung 82) darstellen zu können. Die erste Möglichkeit besteht in der Vakuumkondensation von Silber und Fluorpolymeren auf Template.^[126] Wird dagegen das Komposit in Lösung hergestellt, so sind zwei Methoden denkbar:



- die direkte Synthese der Metallnanopartikel in der Teflon AF-Lösung,
- die Transformation der fertig synthetisierten Partikel in die Teflon AF-Lösung.

Abbildung 82. TEM-Aufnahmen von Silberpartikeln in Teflon.^[127]

Die direkte Synthese der Partikel in Lösung erlaubt eine große Auswahl an Metallsalzen, gleichzeitig ist die Kontrolle über die Partikelgröße nur schwer realisierbar. Die Größenverteilung (Abbildung 82) der entstandenen Partikel ist aufgrund der Ostwald - Reifung sehr breit. Wird dagegen die Phasen-Transfer-Methode gewählt, so können die Partikel vor der Verarbeitung in das Polymer hergestellt werden. Damit ist die Größe und deren Verteilung einfach einstellbar.

Bei der Verwendung des Silbers sind nicht nur optische, sondern auch antibakterielle Eigenschaften vom besonderen Interesse.

So sind Bakterien, Keime und Pilze gefürchtet als Auslöser für die Infektionen. In Altenheimen ist auf 100 Krankenhauspatienten mit bis zu 10 Fällen von im Krankenhaus erworbenen Infektionen zu rechnen, welche oft durch multiresistente Bakterien verursacht werden. Die so verursachten längeren Krankenhausaufenthalte verursachen allein in Nordamerika die volkswirtschaftliche Auswirkung in Höhe eines zweistelligen Mrd.-Betrags

in US \$. Schon im römischen Reich fand man Methoden, das Wachstum bakterieller Keime zu stoppen und nutzte dafür die biozide-Wirkung von Silber. So stecken heute antibakterielle Zusatzstoffe auf Silberbasis in technischen Textilien, Artikeln der Lebensmittelindustrie und der Medizintechnik. Doch diese Silberpartikel sind aufwendig in ihrer Herstellung oder kurzlebig in der Wirkung, was die Fertigungskosten der damit ausgerüsteten Kunststoffe in die Höhe treibt. Die antibakterielle Wirkung wird auf das Silber(I)-Ion zurückgeführt, wobei dieses aufgrund seiner großen Neigung zur Komplexbildung an verschiedenen Stellen innerhalb der Zelle durch die Koordination an elektronendonierende Gruppen wie Thiole, Carboxylate, Amide, Imidazole, Indole usw. gebunden werden. Da das Silber an mehreren Stellen der Zelle gebunden wird, ist es in der Lage an jedem eine störende Wirkung hervorzurufen. Es blockiert Enzyme und verhindert so lebensnotwendige Transportfunktionen. Die Beschädigungen von Strukturproteinen der Zellmembran und des Zellplasmas führen dazu, dass die Zelle essentielle Bestandteile verliert und instabil wird. Durch Desorganisation der Membranstruktur gehen essentielle Ionen wie Natrium und Kalium verloren. Das folgende ionische Ungleichgewicht führt zum Zelltod. Auch die schützende Zellwand wird durch Silberionen auf Molekülstrukturebene verändert, so dass sie ihre Widerstands- und Funktionsfähigkeit beeinträchtigt wird. Eine nachhaltige Störung von Zellteilung und damit -vermehrung erzeugen Silberionen durch ihre bevorzugte Interaktion mit den Basen der DNA und RNA der Zellen, so dass die Nukleinsäurereplikation gestört wird. Dazu addieren sich weitere Vorteile:

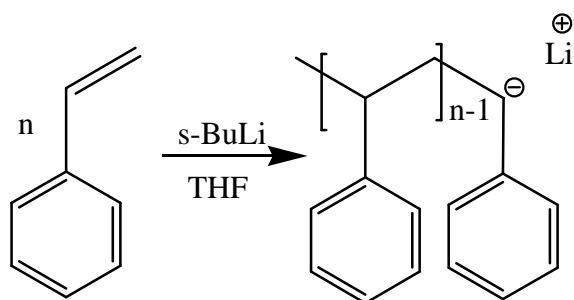
- Silber wirkt bereits in minimalen Konzentration (10 bis 1000 ppm),
- Das Edelmetall ist zudem kein Allergen und auch nicht humantoxisch.

Wird das verwendete Silber nanoskaliert, so steht pro eingesetzter Silbermenge eine viel größere spezifische Oberfläche für die oxidative Silberionen-Generierung zur Verfügung. Die Größe der Silberpartikel kann, wie schon angesprochen, durch die Prozessbedingungen beeinflusst werden. Weiterhin können zusätzlich zum Silber weitere nanoskalige Komponenten zugesetzt werden, beispielsweise Kupfer, das als Fungizid wirkt, oder die vor UV-Licht schützenden Zinkoxid- und Titanoxid-Partikel.

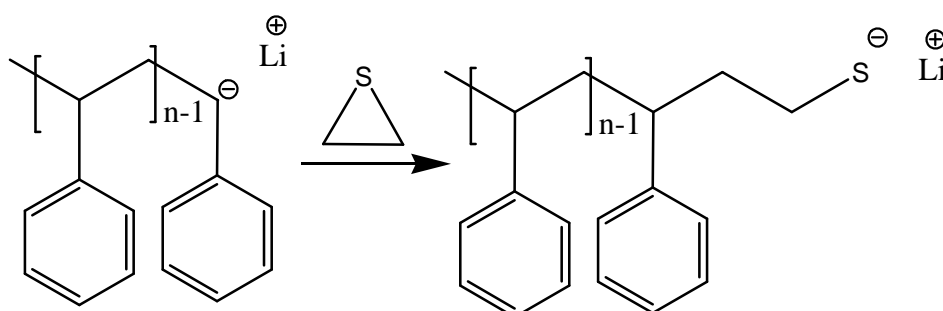
9.2 Synthese von Core-Shell-Partikeln

Aufgrund der vielseitigen Eigenschaften des Silbers (optische und antibakterielle) wurde die Synthese der Partikel mit der gleichzeitigen Funktionalisierung durch den Kunststoff ausgearbeitet, wobei das Hauptkriterium die Einfachheit der Syntheseschritte verbunden mit der hohen Effizienz war. Aus diesem Grund wurde die folgende Syntheseroute, die drei Schritte beinhaltet, aufgestellt:

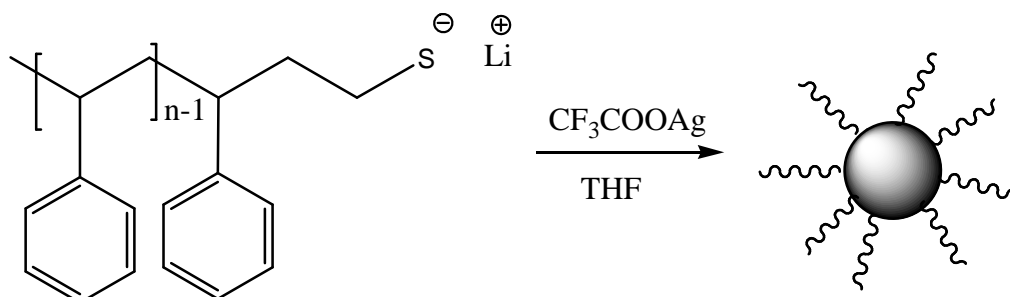
- Erster Syntheseschritt: anionische Polymerisation von Styrol



- Zweiter Syntheseschritt: Funktionalisierung zum Sulfid



- Dritter Syntheseschritt: Herstellung der Silbernanopartikel



Schema 11: Syntheseroute zur Herstellung von Core-Shell-Nanopartikeln.

Die Temperatur (25 °C) wurde als einziger Reaktionsparameter konstant gehalten. Die Konzentration an Styrol bzw. Silber wurde dagegen variiert, um den Einfluss der Größe der

Styrolketten (der Hülle) oder der Silberpartikel (des Kerns) auf die Eigenschaften des Materials zu untersuchen. Parallel dazu wurde die Abhängigkeit der Kerngröße von dem verwendeten Rührverfahren (Magnetrührer bzw. Ultraschallbad) untersucht.

Tabelle 28. Molekulargewichte der Polystyrolhülle sowie die Partikelgröße (Kern und Hülle), wobei A = Ultraschallbad und B = Magnetrührer ist.* wurde mit DLS (dynamischer Lichtstreuung) gemessen.

Synthese	M _n	M _w	D	Partikelgröße* [nm]	Ag/St
A	1.690	2.330	1,37	313	0,1/4,35
B	1.980	3.250	1,64	560	0,1/4,35
A	4.320	6.320	1,46	824	0,1/4,35
B	3.620	5.940	1,64	1000	0,1/4,35
A	4.250	5.590	1,31	460	0,01/4,35
B	4.410	7.170	1,62	257	0,01/4,35
A	5.010	7.290	1,40	559	0,03/4,35
B	4.476	7.072	1,58	559	0,03/4,35
A	59.560	137.210	2.31	998 (61 %) 278 (39 %)	0,1/4,35
B	116.590	181.710	1,56	641 (75 %) 253 (25 %)	0,1/4,35
A	326	326		227	0,1/4,35
B	326	326		211	0,1/4,35

In Tabelle 28 sind neben der Größe der Partikel auch die Molekulargewichte des Polystyrols, das die Hülle der Core-Shell-Partikel darstellt, aufgezeichnet. Mit Hilfe dieser Informationen lässt sich die Ausdehnung der Polymerhülle berechnen, da die Länge für die C-C-Bindung (0,25 nm) bekannt ist. Der Polymerisationsgrad ($X = M_n/M$) entspricht der Anzahl der Monomereinheiten. Wird diese Zahl mit der Länge der C-C-Bindung multipliziert, erhält man die Länge der Polymerkette, welche wiederum in erster Näherung den Radius der Hülle angibt. Die Ergebnisse aus dieser Rechnung werden für die synthetisierten Core-Shell-Partikel in Tabelle 29 zusammengefasst.

Tabelle 29. Berechnung des Durchmessers der Polymerhülle anhand der Länge der Polymerkette (wird nur für die Proben, die mit dem Magnetrührer synthetisiert wurden, berechnet).

M_n	X	$r^1_{\text{theor.}}$ [nm]	$d^1_{\text{theor.}}$ [nm]	$d^2_{\text{theor.}}$ [nm]
1.980	19	5	10	550
3.620	35	9	18	982
4.410	43	11	22	235
4.476	43	11	22	537
116.590	1121	280	560	81
326*	8	2	4	207

* in dem Fall wird die Länge des Initiators berücksichtigt, da die Kette (2 Monomereinheiten) sehr kurz ist, aus diesem Grund wird nicht der Polymerisationsgrad, sondern die Anzahl der C-C-Bindungen angegeben.

Werden die Ergebnisse aus Tabelle 28 und Tabelle 29, d. h. mit Hilfe der DLS ermittelte die Gesamtgröße des Partikels sowie die Ausdehnung der Polystyrolhülle, die aus dem Molekulargewicht berechnet wurde, kombiniert, so kann angenommen werden, dass die Größe der Silberkerne zwischen ca. 81 nm (minimal) und 990 nm (maximal) liegt (Tabelle 29). Die Größe des Partikelkerns ist nach der Berechnung viel größer als erwartet. Im Vergleich dazu wurden laut Literatur die Silbernanopartikel unter 10 nm hergestellt.^[123] Der erste Hinweis, dass die Rechnung oder die Betrachtung des Systems einen Fehler beinhaltet, wird bei dem Vergleich der Proben mit unterschiedlichen Molekulargewichten von Polystyrol oder der Menge an Silber, das bei der Synthese eingesetzt wurde, ersichtlich (Tabelle 28 und Tabelle 29). Trägt man die Kerngröße gegen den Silbergehalt bzw. gegen das Molekulargewicht des Polystyrolrests auf, so lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

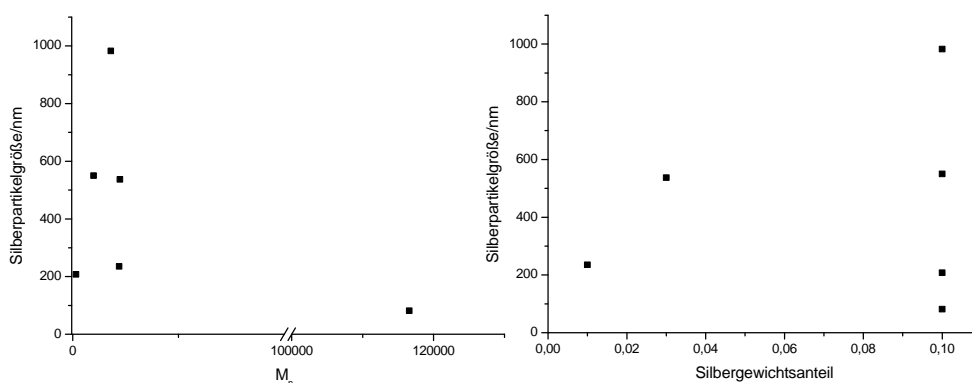


Abbildung 83: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der Größe des Silberkerns vom Silbergehalt bzw. vom Molekulargewicht des Polystyrols.

Wird der Polymerisationsgrad der Kette erhöht, nimmt die Größe des Silberkerns vorerst zu, durchläuft das Maximum, bis schließlich das Minimum erreicht wird (Abbildung 83). Wird der Silbergehalt variiert, beobachtet man, dass bei höherer Konzentration an Silber auch kleinere Kerne erzeugt werden können (Abbildung 83), was zunächst als ein Widerspruch aufgefasst werden kann. Die Erklärung liefert die visuelle Beobachtung, da bei dem höchsten Molekulargewicht (116.590) statt einer klaren Lösung eine Suspension (Abbildung 84) erhalten wird. D. h. aufgrund des hohen Polymerisationsgrades als auch der Vernetzung sind die Partikel nicht mehr löslich und fallen schließlich aus.



Abbildung 84: Die Core-Shell-Partikel-Lösung bzw Suspension in THF.

Wird diese Probe mittels DLS auf die Partikelgröße untersucht, werden die Core-Shell-Partikel ohne Einlagerung der Lösungsmittelmoleküle zwischen den Polymerketten vermessen. Dagegen wird die Löslichkeit der Core-Shell-Partikel, deren Molekulargewicht der Polymerhülle zwischen ca. 300 und 5.000 liegt, durch das Wechselwirken mit dem Lösungsmittel erreicht. Aber auch das Quellverhalten kann nicht die Erklärung für die gemessenen Partikelgröße liefern. Ob in diesem Fall der Messfehler vorliegt oder sind die Kerne wirklich so groß, wurde mittels TEM- bzw. AFM- Mikroskopie geklärt. Es konnte festgestellt werden, dass die Kerngröße viel kleiner ist, als durch die Berechnung aus den DLS- und GPC-Messdaten ermittelt wurde. Die Partikel liegen abhängig vom Silbergehalt und auch der Herstellungsmethode zwischen 3 und 200 nm.

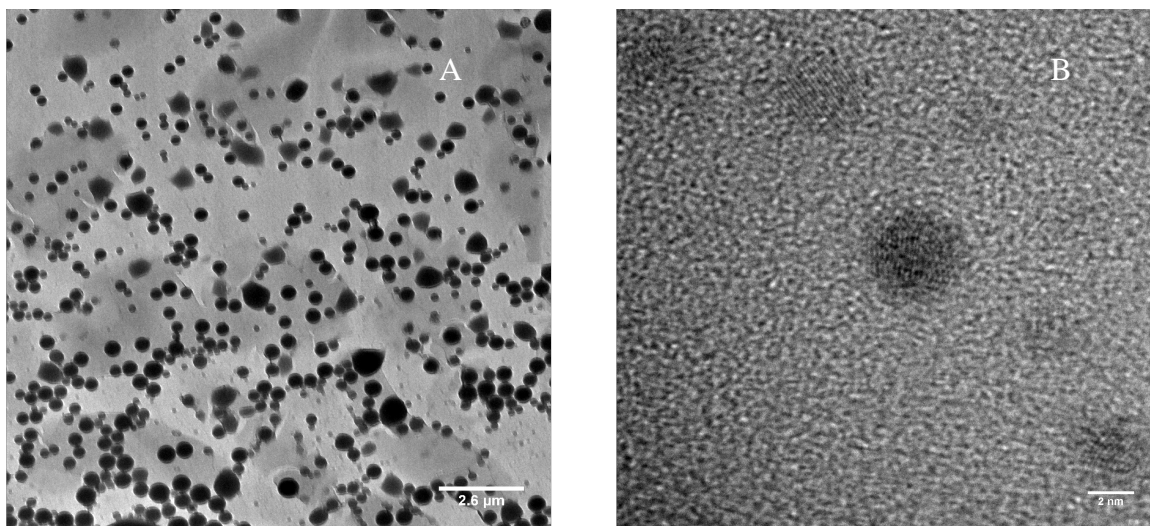


Abbildung 85: TEM-Aufnahmen der Silberkernen ($\text{Ag/St} = 0,1/4,35$; $M_n = 3,62 \cdot 10^3$) A: Ultraschall, B = Magnetrührer.

Bei den TEM-Aufnahmen sind aufgrund der größeren Dichte von Silber, welches an den bei der hohen Vergrößerung sichtbaren Gitterebenen (Abbildung 85, B) als solches zu identifizieren ist, nur der Kern und nicht die Hülle erkennbar. Wie Abbildung 85 belegt, liegt die Größe der Silberpartikel im Nanobereich, wobei diese sich nach der Herstellungsmethode (Ultraschallbad bzw. Magnetrührer) unterscheidet. Werden die Core-Shell-Partikel im Ultraschallbad hergestellt, ist die Molekulargewichtsverteilung zwar bis auf eine Probe ($M_n = \text{ca. } 100.000$) geringer, dafür sind die Silberkerne größer und deren Größenverteilung breiter. Während die Silberkerne, welche mittels Magnetrührer hergestellt wurden, 5 nm (Abbildung 85, B) groß sind und einzeln vorliegen, agglomerieren solche, die im Ultraschallbad erzeugt wurden, zu Gebilden von 100 nm.

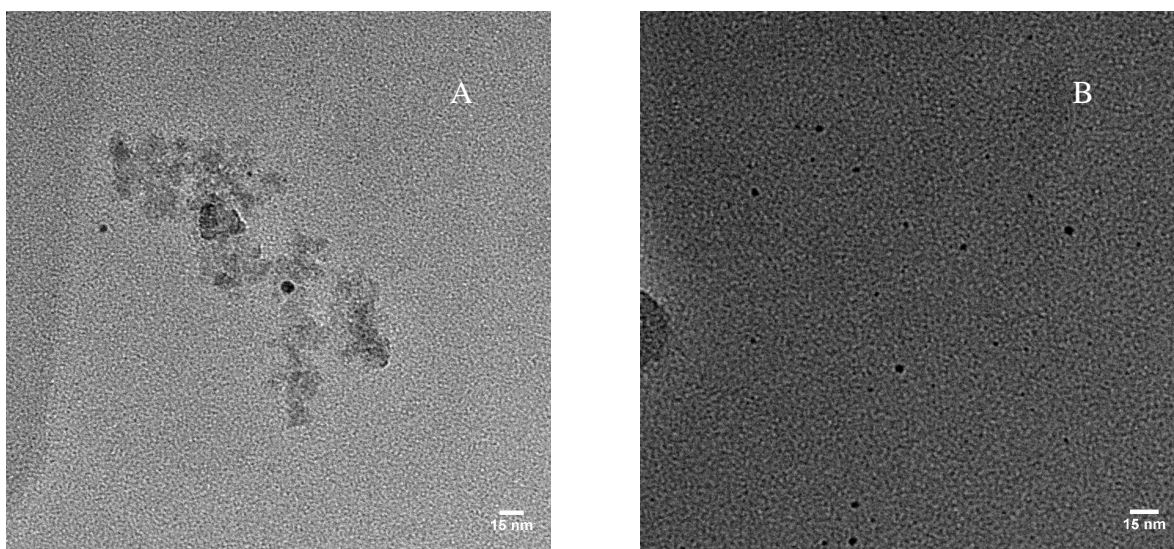


Abbildung 86: TEM-Aufnahmen der Silberkerne ($\text{Ag/St} = 0,03/4,35$; $M_n = 5,01 \cdot 10^3$) A: Ultraschall, B = Magnetrührer.

Während in Abbildung 87 (B) die Kerne in der Größenordnung zwischen 2 und 5 nm liegen, reicht die Verteilung von Silberpartikeln, welche im Ultraschallbad hergestellt wurden, von 3 bis 13 nm. Es werden auch Agglomerate beobachtet, deren Struktur (Abbildung 87) erst bei höherer Vergrößerung zu erkennen ist, wobei diese auch aus einzelnen Partikeln (3 und 13 nm) zusammengesetzt sind.

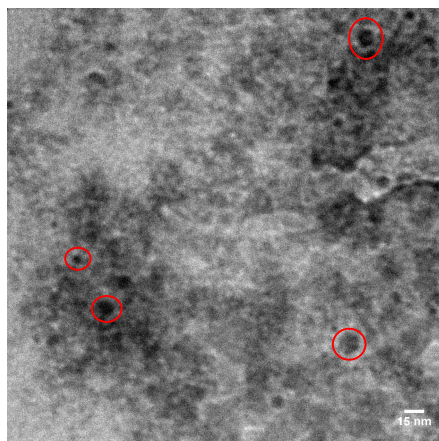


Abbildung 87. TEM-Aufnahmen der Silberkerne ($\text{Ag/St} = 0,03/4,35$; $M_n = 5,01 \text{ e3}$), wobei die Markierung die einzelnen Partikel im Agglomerat hervorheben sollen.

Der Unterschied in der Größe der Silberkerne fällt trotz des unterschiedlichen Silberanteils in der Probe bei der Herstellung mittels Magnetrührer gering aus. Es werden in beiden Fällen die Silberpartikel im Bereich um 5 nm beobachtet (Abbildung 85 und Abbildung 86). Dagegen sind die Größenunterschiede bei den Core-Shell-Partikeln, welche im Ultraschallbad synthetisiert wurden, gravierender. D. h. bei einem Verhältnis von Silber zu Styrol von 0,022 (0,1/4,35) haben diese die maximale Größe von über 100 nm, bei einem Verhältnis von 0,007 (0,03/4,35) erreichen die Silberpartikeln die maximale Ausdehnung von 13 nm. Bei der letzteren Probe werden auch größere Agglomerate beobachtet, deren Größe aufgrund der Form (keine klaren Abgrenzungen) nur sehr schwer zu bestimmen ist. Die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Polystyrolhülle in Core-Shell-Partikeln konnte auch im Fall der Synthese mittels Magnetrührer festgestellt werden. So agglomerieren diese bei sehr hohen und niedrigen Polymerisationsgraden.

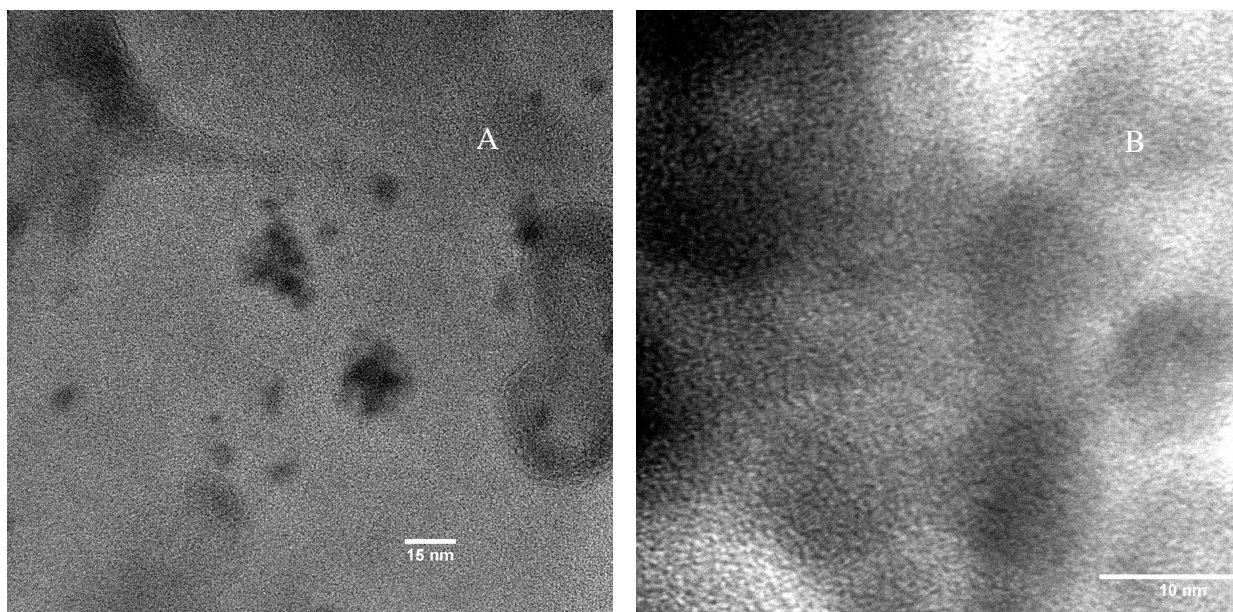


Abbildung 88: TEM-Aufnahmen von Core-Shell-Partikeln (Ag/St = 0,1/4,35) A: $M = 326$, B: $M_n = 116.590$.

Aus den Bildern lässt sich erkennen, dass sich die einzelnen Partikel (4 nm ($M = 326$) bzw. 14 nm ($M_n = 116.590$)) zu größeren Gebilden z. B. von 20 nm (Abbildung 88, A) zusammenlagern. Nachdem die Frage der Größe der Silberkernene anhand der TEM-Aufnahmen erfolgreich aufgeklärt werden konnte, wird das Augenmerk auf die Hülle der Core-Shell-Partikel gelegt. Dabei wird als erstes die Funktionalisierung der Polymerketten mit Sulfidgruppen untersucht, bzw. ob Ethylensulfid vollständig mit dem Polystyrolanion umgesetzt wird (Schema 11, 2. Schritt). Hierfür wird das ^1H -NMR-Spektrum des funktionalisierten Polystyrols herangezogen.

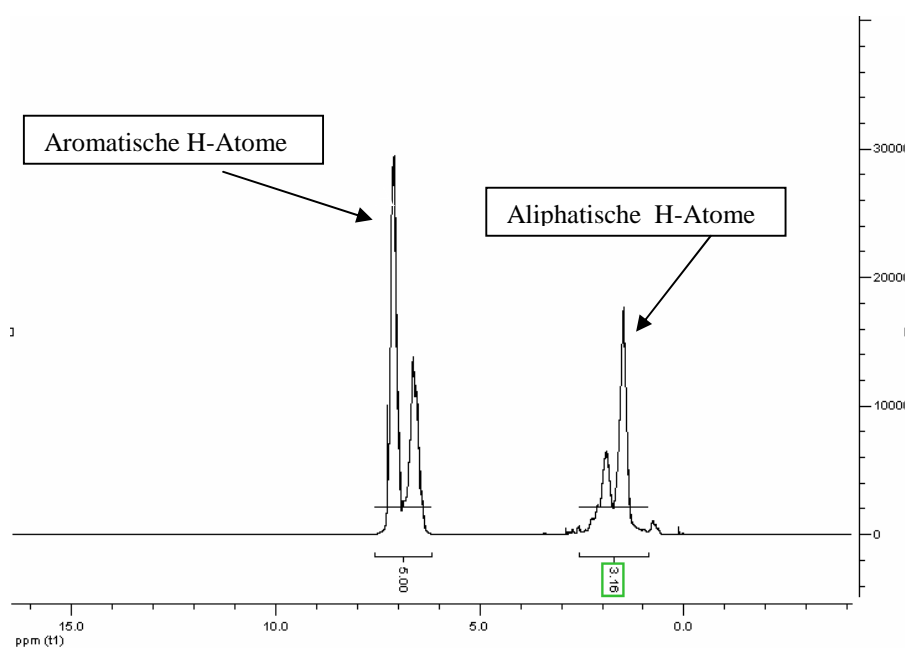


Abbildung 89: ^1H -NMR-Spektrum des mit Ethylensulfid funktionalisierten Polystyrols.

Bei dem vorgegeben Verhältnis von Styrol zu Ethylensulfid (88/2) sollte in dem ^1H -NMR-Spektrum das Integral der aliphatischen Wasserstoffatome 3,16 ergeben. Bei der Messung kommt das gleiche Wert zustande (Abbildung 89). Damit konnte gezeigt werden, dass alle aktive Polymerkette mit dem Sulfid als Endgruppe funktionalisiert wurden. Versucht man den Anteil an Ethylensulfid bei den gegebenen Versuchsbedingungen zu erhöhen, fällt das erzeugte Copolymer aus, da Polyethylensulfid (PES) nicht in THF löslich ist. Somit ist die Synthese von Copolymeren mit unterschiedlichen Einbauverhältnissen (Styrol zu Ethylensulfid) nicht möglich.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Funktionalisierung von Polymerketten hervorragend funktioniert, wurden die Core-Shell-Partikel mittels unterschiedlichen Analysemethoden untersucht.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren des funktionalisierten Polystyrols und der Core-Shell-Partikel unterscheiden sich nicht. Die Signale liegen im ^1H -NMR bei:

$\delta = 7,05$ (m breit, 3 H), $6,53$ (m, breit, 2 H), $2,85 - 1,20$ (breit, 3,1 H),

im ^{13}C -NMR bei:

$\delta = 137,6, 136,9, 128,5, 127,8, 113,7$.

Dagegen sind im IR-Spektrum (Abbildung 90) die zusätzlichen Banden für die Schwingungen der C-S- sowie Ag-S-Bindung vorhanden, wobei die erste bei 1376 cm^{-1} sowie 1074 cm^{-1} auftreten und die zweite den Bereich zwischen 540 cm^{-1} bis 1170 cm^{-1} abdeckt. ^[128]

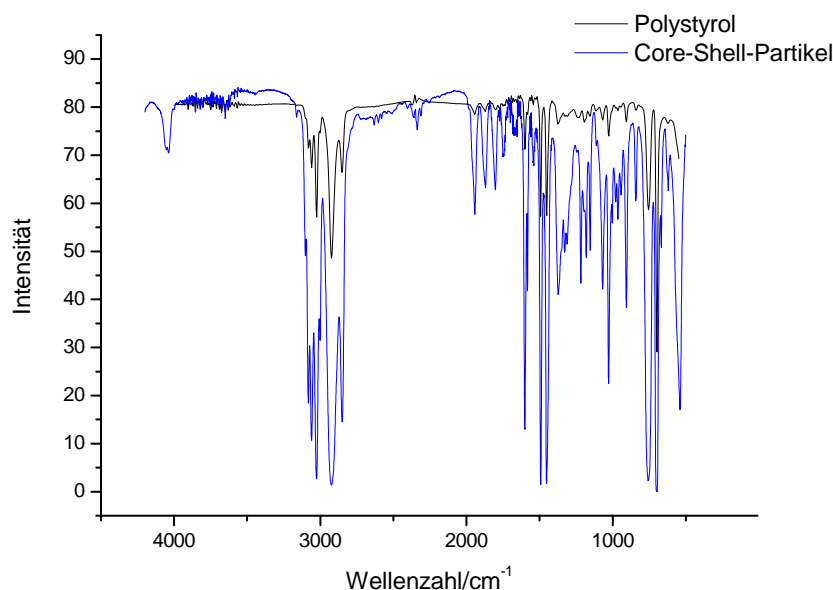


Abbildung 90: IR-Spektren von Polystyrol und Core-Shell-Partikel.

Die IR-Spektren belegen die postulierte Struktur (Schema 11) der Core-Shell-Partikel, da gleichzeitig das Vorhandensein der C-S und Ag-S-Bindung nachgewiesen werden konnten. Eine weitere Methode, die vom wissenschaftlichen Standpunkt die interessante Erkenntnisse über die Größe bzw. die Größenverteilung von Silberkernen bringen könnte, wäre die UV-VIS-Spektroskopie. Wie es schon im Theorieteil erwähnt wurde, ist der Absorptionsbereich (Abbildung 79) der Plasmonen (Silber) von der Skalierung der Partikeln abhängig. Aus diesem Grund wurden UV-VIS-Spektren von ausgewählten Proben aufgenommen.

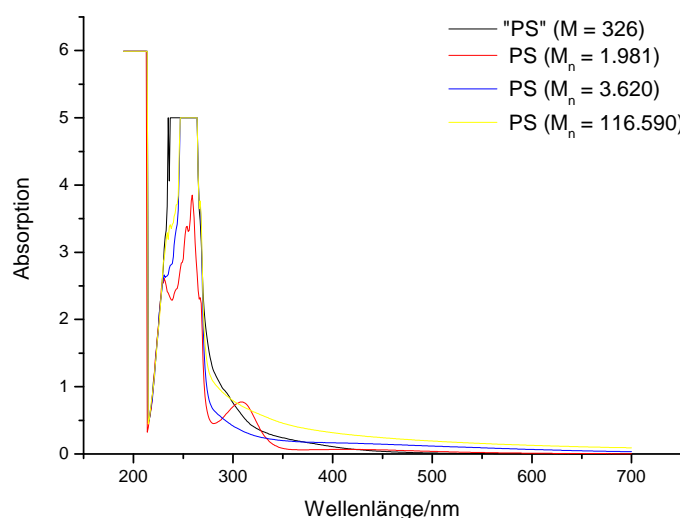


Abbildung 91: UV-VIS-Spektren der Core-Shell-Partikel, wobei das Verhältnis von Silber zu Styrol bei 0,1/4,35 lag.

Die Interpretation der Spektren wird aufgrund der Hülle, die von der Masse her den größeren Anteil ausmacht, erschwert. Es lässt sich aber erkennen, dass die Absorptionsbande mit zunehmender Größe der Silberkerne in den langwelligen Bereich verschoben wird. Die Silberkerne, die 5 nm groß sind, absorbieren erst ab 350 nm, wobei die Form der Absorptionskurve der aus Abbildung 79 entspricht. Dagegen beginnt die Absorption bei den Agglomeraten (Abbildung 88), deren Größe sich auf 20 nm beläuft, erst bei 650 nm. Die Absorptionsbande, deren Maximum bei 250 nm liegt, entspricht der Polystyrolabsorption (π - π^* -Absorptionsbande).

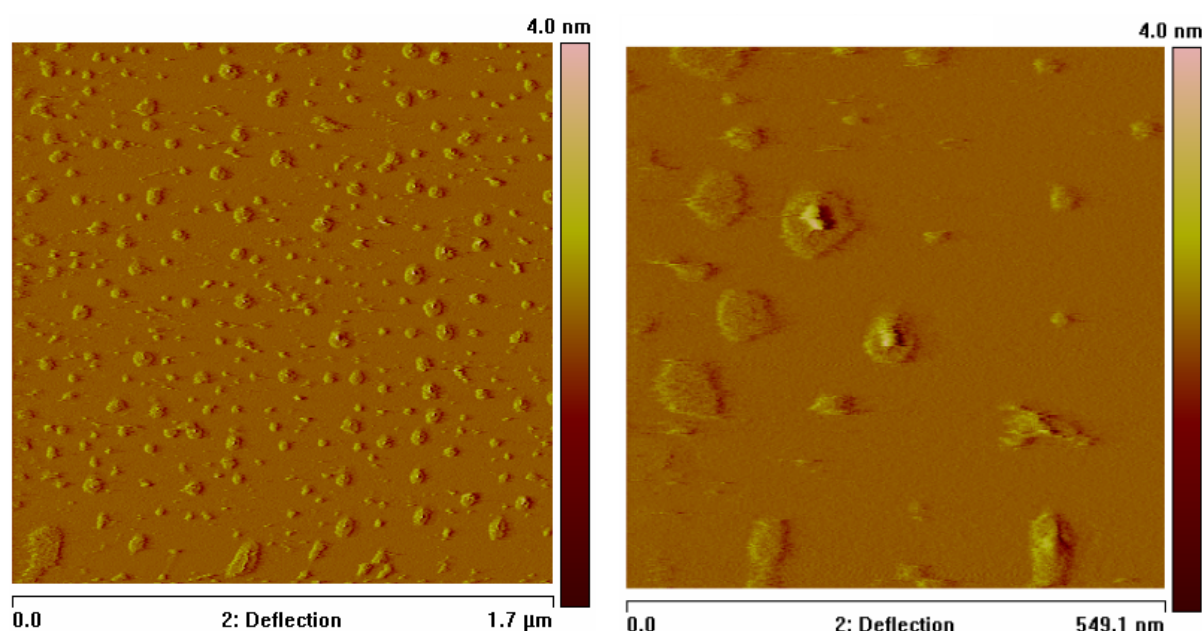
Zur vollständigen Charakterisierung der Core-Shell-Partikel wurden die Glaspunkte mittels DSC bestimmt. Bei der Herstellung der Partikel wurde zuerst eine Fraktion von Polystyrol entnommen, dessen Glaspunkt vermessen und als Referenz betrachtet.

Tabelle 30: Glaspunkte von Polystyrol und Core-Shell-Partikel ("-" ohne bzw. "×" mit Silber).

M_n	Ag	T_g [°C]
1.981	-	50
1.981	×	56
3.620	-	81
3.620	×	87
116.590	-	98
116.590	×	101
326	×	-

Betrachtet man die Glaspunkte von Polystyrol und den Core-Shell-Partikeln, so stellt man fest, dass diese bei niedrigen Molekulargewichten stärker und bei höheren weniger stark zunehmen (Tabelle 30). Die Erklärung könnte die „künstliche“ Erhöhung des Molekulargewichts über die Silberkerne sein. Was durch die kleine Differenz bei hohen Molekulargewichten bestätigt wird, da ab einem bestimmten Punkt trotz der Vergrößerung des Polymerisationsgrads der Glaspunkt konstant bleibt.

Die Struktur von Core-Shell-Partikeln wurde mittels AFM untersucht, wobei für diese Analyse methode die Partikeln mit dem Molekulargewicht der Oligostyrolhülle von 326 g/mol verwendet wurden, da bei höheren Polymerisationsgraden die Probe zum Verfilmen neigt.


Abbildung 92: AFM-Aufnahme der Core-Shell-Partikel bei unterschiedlicher Vergrößerung (Ag/St = 0,1/4,35, $M = 326$ g/mol).

Anhand von Abbildung 92 lässt sich die postulierte Struktur der Core-Shell-Partikel belegen. Bei der niedrigeren Vergrößerung erkennt man, dass alle Partikel identisch aufgebaut sind, jeder besitzt einen Kern (Silber) und eine Hülle (Styrol-Kette). Das Muster kommt dadurch zustande, dass die AFM-Spitze die weichere Hülle „zur Seite“ schiebt, wobei der Silberkern, der viel härter ist, gut hervortritt (Abbildung 92, rechts).

Es war also möglich die effiziente Synthese von Core-Shell-Partikeln auszuarbeiten sowie den Einfluss z. B. der Länge der Polymerketten, welche die Hülle des Partikels aufbauen, zu untersuchen. Die eindeutige Aufklärung der Struktur war mittels der gesammelten Daten aus verschiedenen Analysenmethoden möglich.

9.3 Anwendung von Core-Shell-Partikeln als Additiv

Aufgrund der Zusammensetzung der Core-Shell-Partikeln (Silberkern) wurde die antibakterielle Wirkung vermutet. Aus diesem Grund wurden Filme aus industriellem Polystyrol ($M_n = 100.000$) und den Partikeln angefertigt. Die Polymerfilme wurden auf die optische Transparenz, antibakterielle und thermische Eigenschaften untersucht.

Das große Problem bei der Einarbeitung von Silberpartikeln in ein Matrixpolymer ist dessen Verfärbung, wobei die Tönung ins Braune geht. Die Polymerfilme, welche mit Core-Shell-Partikeln versetzt wurden, sind jedoch nahezu farblos (Abbildung 93).

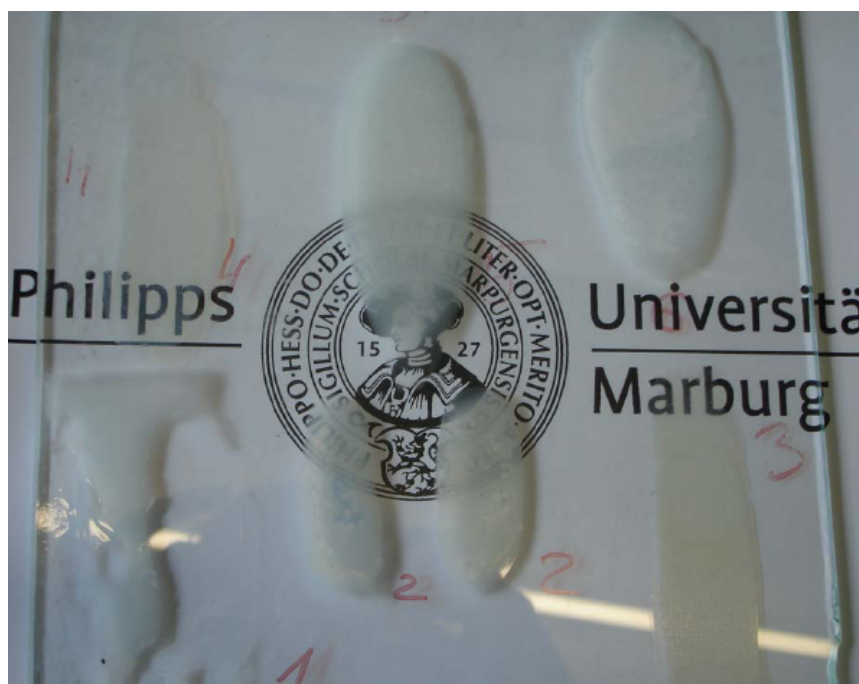


Abbildung 93: Polymerfilme aus industriellem Polystyrol ($M_n = 100.000$) und Core-Shell-Partikeln.

Die Erklärung für dieses Phänomen liegt in der Struktur der Core-Shell-Partikel. Da Polystyrol in Lösung im Bereich des sichtbaren Lichts keine Absorption aufweist, wird die Farbe der Partikellösung durch das Silber bestimmt. Wird das Produkt dagegen ausgefällt, nimmt es die „Farbe“ des Polymers an. So sind (Abbildung 84) in THF gelöste Core-Shell-Partikel gelb bis braun, während die Suspension weiß ist. Die zum Teil fehlende Transparenz könnte durch die Optimierung der Verarbeitung von Blends zu Filmen erreicht werden, indem man z. B. ein anderes Lösungsmittel erprobt.

Der Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Blends und des Glastemperatur wird theoretisch durch die Fox-Gleichung beschrieben:

Fox-Gleichung:
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_g^A} + \frac{w_B}{T_g^B}$$

w_A, w_B = Gewichtsanteil von Polymer und Partikeln

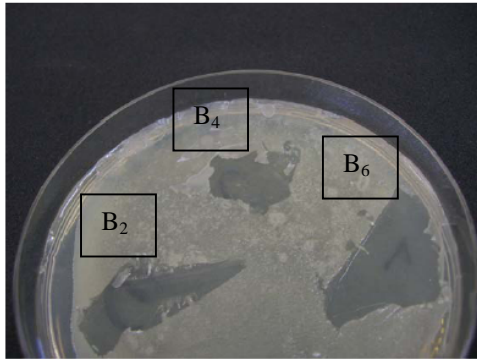
In Tabelle 31 werden die experimentell bestimmte Glasübergangstemperaturen der Filme im Vergleich zu den theoretisch ermittelten Werten entsprechend der Fox-Gleichung dargestellt:

Tabelle 31: Gegenüberstellung der theoretisch berechneten und gemessenen Mischglaspunkte (Synthese von Core-Shell-Partikeln: A: Ultraschall, B = Magnetrührer).

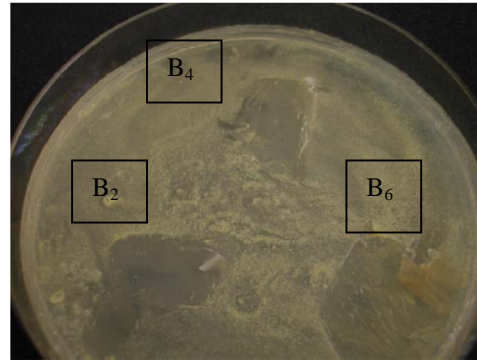
Synthese	M_n	w_A	w_B	$T_{g(\text{theor})}$ [°C]	$T_{g(\text{prakt})}$ [°C]
A ₁	326	0,12	0,88	-	55
B ₂	326	0,12	0,88	-	54
A ₃	1690	0,11	0,89	81	82
B ₄	1980	0,11	0,89	81	77
A ₅	59560	0,14	0,86	87	90
B ₆	116590	0,14	0,86	87	86

Die Gegenüberstellung der experimentellen und theoretischen Werte zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung beträgt maximal 4 °C.

Als letztes wurde die antibakterielle Wirkung der Polymerfilme gegenüber *E. coli* und *M. luteus* geprüft. Es konnte festgestellt werden, dass die Filme aufgrund des Austretens von Silberionen antibakteriell wirken. Deren Konzentration reicht aber nicht aus, um das Wachstum von *M. luteus* komplett zu hemmen (Abbildung 94).



E.-coli



M-luteus

Abbildung 94: antibakterielle Wirkung der Polymerfilme.

Die Polystyrolhülle um den Silberkern erschwert aufgrund der starken Hydrophobie die Freisetzung der Silberionen, dass diese überhaupt abgesondert werden, hängt mit der Struktur der Filmoberfläche zusammen. Die Core-Shell-Partikel sind trotz der geringen Konzentration (Tabelle 31) auf der Oberfläche des Films, was das Wechselwirken mit Wasser erleichtert und damit die antibakterielle Wirkung erst möglich macht.

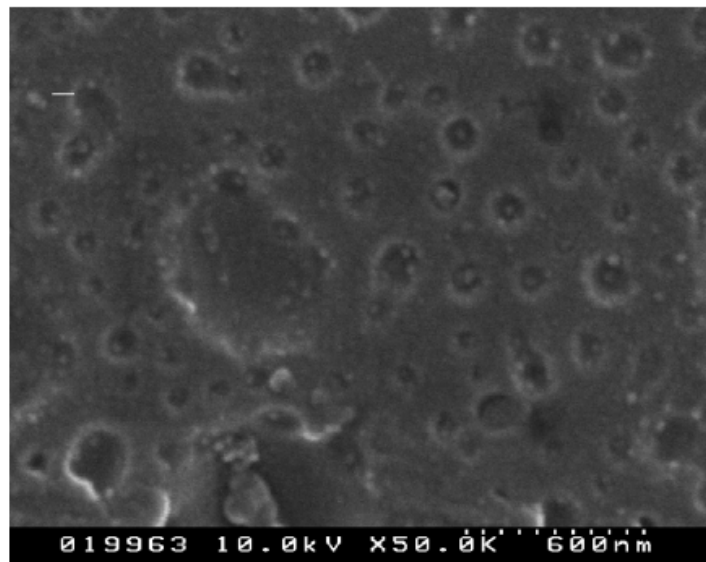


Abbildung 95: SEM-Aufnahme der Polymerfilmoberfläche.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Core-Shell-Partikel als Additiv die Eigenschaften des Matrixpolymers beeinflussen, und somit für die Forschung interessant sind.

10 Experimenteller Teil

10.1 Verwendete Chemikalien, Module und Pumpen

10.1.1 Verwendete Reagenzien und Lösungsmittel

Argon 99,998%	Messer Griesheim, eingesetzt wie erhalten
s-Butyllithium	1,3 M, Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Chloroform-d ¹	Deutero GmbH, Karlsruhe, eingesetzt wie erhalten
Cyclohexan	BASF, abdestilliert über Kalium, gelagert unter Argon
Ethanol	BASF, destillativ gereinigt
iso-Pronanol	BASF, destillativ gereinigt
Lithiumchlorid	Aldrich, im Vakuum bei 220 °C getrocknet und unter Argon aufbewahrt
Methanol	BASF, destillativ gereinigt
Salzsäure 37%	Merck, eingesetzt wie erhalten
Tetrahydrofuran	BASF, vorgetrocknet über Kaliumhydroxid, abdestilliert über Kalium bzw. Phosphorpentoxid, gelagert unter Argon
Styrol	BASF, getrocknet über CaH ₂ , abdestilliert, gelagert unter Argon
Methylmethacrylat	BASF, getrocknet über CaH ₂ , abdestilliert, gelagert unter Argon
Divinylbenzol	Aldrich, getrocknet über CaH ₂ , abdestilliert, gelagert unter Argon
Alylmethacrylat	Aldrich, getrocknet über CaH ₂ , abdestilliert, gelagert unter Argon
Kaliumperoxodisulfat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Ethylensulfid	Aldrich, abdestilliert und unter Argon aufbewahrt
Silbertrifluoroacetat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
PMMA	BASF, eingesetzt wie erhalten
PSt	BASF, eingesetzt wie erhalten

10.1.2 Verwendete Module und Pumpen

LH 25-Mischer	Ehrfeld Mikrotechnik AG
Blendplatten (80 µm)	Ehrfeld Mikrotechnik AG
Mischplatten (25 µm)	Ehrfeld Mikrotechnik AG
Ventilmischer	Ehrfeld Mikrotechnik AG
HPLC Pump 64	ERC
HPLC Pump 64	Knauer GmbH
HPLC Pump K-120	Knauer GmbH
Spritzenpumpe S1610	Sykam GmbH
GIR 230 NS (Druckmesseinheit)	Greisinger electronic GmbH
Kältethermostat (PROLINE RP 890)	Lauda GmbH & Co. KG.

10.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

10.2.1 AVV₁- Batchpolymerisation

In einem 50 ml Stickstoffkolben wurde das Styrol (A: 3 ml, 2,72 g, 26 mmol, B: 2 ml, 1,81 g, 17 mmol, C: 3 ml, 2,72 g, 26 mmol,) und Cyclohexan (A: 7 ml, B: 0,8 ml, C: Pentan/Cyclohexan (2/5, 7ml)) vorgelegt. Das ganze wurde auf die gewünschte Temperatur gebracht. Der Initiator (A: 0,2 ml, 0,26 mmol, B: 0,2 ml, 0,26 mmol, C: 0,2 ml, 0,26 mmol) wurde mit der Spritze unter starkem Rühren zugegeben. Die Farbe schlug von farblos zu orange um. Nachdem die Polymerisation abgelaufen war, wurden die aktiven Kettenenden mit 5 ml THF/Methanol (1/10) abgebrochen. Das Polymer wurde in 100 ml Ethanol ausgefällt, abfiltriert und über 20 h bei 60° im Vakuum getrocknet.

Polymerisationsreihe A: die Reaktionstemperatur 50-70°C, $M(\text{theor.}) = 1,04\text{e}4 \text{ g/mol}$

Tabelle 32. Synthetisierte Polystyrol-Proben der Reihe.

Pr.	Ausbeute	t (Reaktionszeit) [min]
01.03.05-1	2,72 g (100%)	17
01.03.05-2	2,59 g (95%)	15
01.03.05-3	2,70 g (99%)	13
02.03.05-1	2,68 g (98%)	10
02.03.05-2	2,66 g (97%)	7
02.03.05-3	2,57 g (94%)	5

Polymerisationsreihe B: Reaktionstemperatur 40°- 70°C, $M(\text{theor.}) = 6,800\text{e}3 \text{ g/mol}$

Tabelle 33. Synthetisierte Polystyrol-Proben der Reihe B.

Pr.	Ausbeute	t (Reaktionszeit) [min]
08.03.05-1	1,78 g (98%)	20
08.03.05-2	1,81 g (100%)	17
08.03.05-3	1,78 g (98%)	15
09.03.05-1	1,75 g (96%)	13

09.03.05-2	1,79 g (98%)	10
09.03.05-3	1,58 g (87%)	5

Polymerisationsreihe C: Reaktionstemperatur 45°C (Pentan/Cyclohexan-Gemisch als Lösungsmittel)

Tabelle 34. Synthetisierte Polystyrol-Proben der Reihe C.

Pr.	Ausbeute	t (Reaktionszeit) [min]
30.03.05-1	2,56 g (94%)	5
31.03.05-1	2,20 g (81%)	3
31.03.05-2	1,88 g (79%)	2
31.03.05-3	1,63 g (60%)	1

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7,05 (m breit, 3H), 6,53 (m, breit, 2H), 1,86 (m breit, 1H), 1,43 (m breit, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 137,6 136,9 128,5, 127,8, 126,2, 113,7

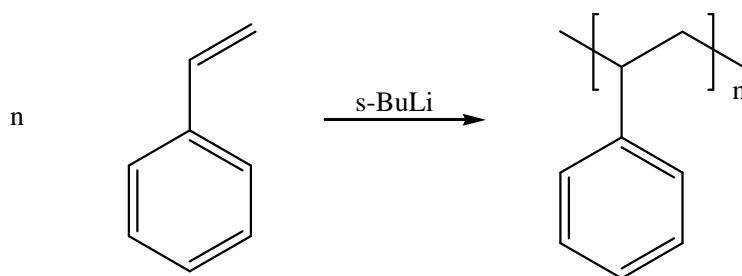
IR (v/cm^{-1}) 3060/3026/2852 (s), 1945/1869/1802 (w), 1601 (s), 1493 (s), 1451 (s), 1364 (m), 1181 (w), 1067 (s), 1028 (s), 908 (s), 843 (w), 760 (s)

TGA: $T_{5\%} = 389^\circ\text{C}$, $T_{\text{Abbau}} = 373^\circ\text{C}$

DSC: $T_g = 97^\circ\text{C}$

Die Ausbeuten von allen Proben wurden gravimetrisch bestimmt.

10.2.2 AVV_2 -anionische Polymerisation von Styrol im Mikroreaktor



Schema 12. Homopolymerisation von Styrol mit s-BuLi als Initiator.

Das Styrol (Schema 12) wurde im Mikroreaktor unter unterschiedlichen Bedingungen (Änderung der Pumpengeschwindigkeiten sowie mittels verschiedener Mischsysteme)

polymerisiert. Aus diesem Grund erhielt man mehrere Versuchsreihen. Das Spülen der Anlage wurde bei allen Ansetzten gleich durchgeführt, indem man das Ganze mit trockenem Cyclohexan (der Druckausgleich geschah über Zufuhr von Argon in den Vorratsgefäß analog wie auch bei den andren Lösungen) und nach 1 h mit 1,1-Diphenylethen und s-BuLi gelöst in Cyclohexan gespült. Die Anlaufzeit betrug 0,5 h. Erst dann wurde das Monomer und Initiator in die Anlage eingeleitet, wobei diese mittels Krysostan bzw. Mikrowelle auf 50 °C erhitzt wurde. Am Ende kam die rote Lösung, die man in 15 ml THF/Methanol-Lösung eintropfen ließ. Die so gesammelten Fraktionen wurden in 200 ml Methanol ausgefällt. Zum Schluss wurde erneut sorgfältig mit trockenem Cyclohexan gespült. Die Polymere wurden man über Nacht gealtert, abfiltriert und bei 60°C im Vakuum 20 h getrocknet. Der Aufbau der Mikroreaktionsanlage ist in Abbildung 35 dargestellt In einen 500 ml bzw. 1000 ml dreifach ausgeheizten Stickstoffkolben wurde in Argongegenstrom zuerst Cyclohexan und dann Styrol vorgelegt.

Die Initiatorlösung wurde analog zu der Monomerlösung angesetzt. Es wurde nur in einem 250 ml Schlenk gearbeitet und die 1,3 M s-BuLi über einen Spritzenfilter abfiltriert, um die Verstopfung in der Anlage zu vermeiden.

Tabelle 35. Synthetisierte Polystyrol-Proben bei 50 °C und $c = 3 \text{ mol/L}$ (PS in Cyclohexan, Initiator: s-BuLi).

Pr.	t_R [min]	Ausbeute [%]
09.05.06-2	3	60
09.05.06-4	4,6	76
09.05.06-6	6	82
09.05.06-8	8	91
09.05.06-10	12	91
09.05.06-12	15	95

Tabelle 36. Daten des Polystyrols aus der Versuchsreihe mit T-Stück als Mischer ($c = 3 \text{ mol/L}$, $T = 50 \text{ °C}$, Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: s-BuLi).

Pr.	t_R [min]	Ausbeute [%]
05.09.06-1	5	73
05.09.06-2	5	78
05.09.06-3	10	92
05.09.06-4	10	100

Tabelle 37. Daten des Polystyrols aus dem Langzeitversuch ($c = 3 \text{ mol/L}$, $T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_R = 20 \text{ min}$, Lösungsmittel: Cyclohexan).

Pr.	t [min]	Ausbeute [%]
19.09.06-2	0	97
19.09.06-4	90	100
19.09.06-6	180	98
19.09.06-8	270	95
19.09.06-10	360	99
19.09.06-12	450	96
19.09.06-14	540	97
19.09.06-16	630	96

Tabelle 38. Daten zu Polystyrol-Proben bei $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $c = 2 \text{ mol/L}$ (Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: s-BuLi).

Pr.	t_R [min]	Ausbeute [%]
17.10.06-2	1,56	58
17.10.06-4	1,81	64
17.10.06-6	2,64	73
17.10.06-8	2,81	75
17.10.06-10	3,13	96

Tabelle 39. Synthese von Polystyrol unter Anwendung der Mikrowellenstrahlung ($t_R = 9 \text{ min}$, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Lösungsmittel: Cyclohexan, Initiator: s-BuLi).

Pr.	Leistung [W]	Ausbeute [%]
13.02.06-1	0	6
13.02.06-2	50	20
13.02.06-3	150	23

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7,05$ (m breit, 3H), $6,53$ (m, breit, 2H), $1,86$ (m breit, 1H), $1,43$ (m breit, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3):

$\delta = 137,6 \text{ } 136,9 \text{ } 128,5 \text{ } 127,8 \text{ } 126,2 \text{ } 113,7$

IR (ν/cm^{-1}) 3060/3026/2852 (s), 1945/1869/1802 (w), 1601 (s),
1493 (s), 1451 (s), 1364 (m), 1181 (w), 1067 (s), 1028
(s), 908 (s), 843 (w), 760 (s)

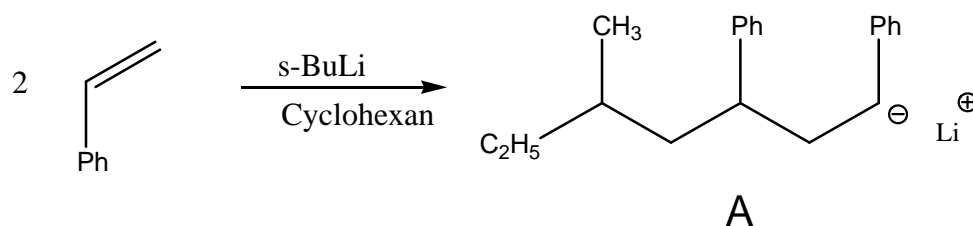
TGA: $T_{5\%} = 389^\circ\text{C}$, $T_{\text{Abbau}} = 373^\circ\text{C}$

DSC: $T_g = 97^\circ\text{C}$

Die Ergebnisse bezüglich Ausbeuten und Molekulargewichte wurden in Kapitel 6.1 diskutiert.

10.2.3 AVV_3 -Makroinitiator

a) Synthese des Makroinitiators



Schema 13. Synthese eines Makroinitiators im Cyclohexan als Lösungsmittel.

In einem Stickstoffkolben wurden 10 ml Cyclohexan und s-BuLi/ Cyclohexan (6,5 ml, 8,5 mmol) bei 40°C vorgelegt. Die Initiatorlösung wurde mit 2 ml Styrol (1,81 g, 17 mmol) versetzt. Die Farbe schlug von farblos zu tief rot. Das Ganze wurde bei 40°C noch 10 min gerührt.

b) Versuche zu der Initiatorbeständigkeit

I, II Um die Beständigkeit des Initiators zu prüfen, wurden verschiedene Lösungen z. B. nur im THF (**I**), im THF (**II**) mit LiCl (10 q) angesetzt und bei -80°C aufbewahrt, bevor man damit die Polymerisation von Styrol initiierte. Für die Reaktion wurde das Monomer/ St (1 ml, 906 mg, 8,7 mmol) im 5 ml THF vorgelegt. Das nach bestimmter Zeit (0 min, 90 min und 340 min) hergestellte Polystyrol wurde in 100 ml Methanol ausgefällt, abfiltriert und über 20 h bei 60° im Vakuum getrocknet.

Tabelle 42. Daten zu den Homo- bzw. Blockcopolymeren bei unterschiedlichen Temperaturen von 0 bis -80 °C .

Pr.	t _R [min]	Ausbeute [%]	St [mmol]	MMA [mmol]
15.05.07-1	15	81	13	
15.05.07-2	15	40	13	13
15.05.07-3	15	85	13	
15.05.07-4	15	80	13	13
15.05.07-5	15	82	13	
15.05.07-5	15	91	13	13

Tabelle 43. Daten zu den Homo- bzw. Blockcopolymeren bei - 60 °C mit oder ohne Lithiumchlorid (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

Pr.	t _R [min]	Ausbeute [%]	LiCl	St [mmol]	MMA [mmol]
04.05.07-1	15	85	×	13	
04.05.07-2	15	80	×	13	13
04.05.07-3	15	82		13	
04.05.07-4	15	80		13	13
07.05.07-1	20	100	×	13	
07.05.07-2	20	100	×	13	13
07.05.07-3	20	100		13	
07.05.07-4	20	100		13	13

Die Ergebnisse bezüglich Einbauverhältnisse und Molekulargewichte wurden in Kapitel 7.1 diskutiert.

10.2.5 AVV₅-Synthese von Blockcopolymeren (St-b-MMA) im Mikroreaktor

Der Aufbau der Mikroanlage siehe Abbildung 53 und die Reaktionsgleichung. Es wurden Monomer-THF-Lösungen (Styrol bzw. Methylmethacrylat) und Makroinitiatorlösung (in THF und 10 eq LiCl). Die Anlage wurde mit s-BuLi-Cyclohexan- und 1,1-Diphenylethylen-THF-Lösung gespült. Der Spülvorgang dauerte bis die Farbe der der Spüllösung von farblos auf rot umschlägt. Im ersten Schritt der Polymerisation wurde nur Styrol und

Makroinitiatorlösung in die Anlage gepumpt. Erst nach 30 min wurde die Pumpe für zweites Monomer angestellt. Es wurde bei verschiedenen Pumpengeschwindigkeiten unterschiedliche Fraktionen in je 100 ml Methanol ausgefällt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die gesamte Anlage mit trockenen THF gespült. Die erhaltenen Polymere wurden über Nacht gealtert, anschließend abfiltriert und im Vakuumoffen bei 60°C 20 h getrocknet.

Tabelle 44. Daten zu Polymerproben, die bei – 20 °C und einer Pumpengeschwindigkeit der Monomere von 0,40 ml/min und $c_{Si}/c_{MMA} = 2,3$ mol/L (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

Pr.	t_R [min]	t [min]	Ausbeute [%]
05.06.07-3	21	95	55
05.06.07-5	21	112	25

Tabelle 45. Synthese von Blockcopolymeren bei verschiedenen Temperaturen (Lösungsmittel: THF, Initiator: Makroinitiator).

Pr.	t_R [min]	Ausbeute [%]	T [°C]
02.10.07-1	21	43	25
02.10.07-3	21	51	-20
02.10.07-5	21	61	-20 – -40
02.10.07-7	21	48	-40
02.10.07-9	21	47	-55

Die Ergebnisse bezüglich Ausbeuten und Molekulargewichte wurden in Kapitel 7.2 diskutiert.

10.2.6 AVV₆-Synthese von vernetzten Nanopartiklen (PS bzw. PMMA) im Batch

In einem dreimal evakuiert und mit Argon gespülten Schlenkrohr wurde das Monomer bzw. Monomergemisch mit einer Lösung von Natriumdodecylsulfat und NaOH unter Rühren mit einem KPG – Rührer (bzw. im Ultraschallbad) auf die Reaktionstemperatur gebracht. Polyethylenglykol300 (PEG), ein Tropfen 1, 10 – Dodecanthiol und Kaliumperoxodisulfat

werden gemischt und mit etwas Wasser aufgeschwemmt, um der Emulsion beigelegt zu werden. Die Reaktion wurde über eine Stunde geführt.

Um die Ausbeute zu bestimmen, wurde ein Teil der Emulsion unter Rühren in eine mit HCl angesäuerte CaCl_2 – Lösung getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumofen bei 60°C 20 h getrocknet.

Tabelle 46. Abhängigkeit der Größe der Polymerpartikel von deren Zusammensetzung ($T = 75^\circ\text{C}$)

Pr.	MMA [mmol]	AMA [mmol]	Ausbeute [%]
09.10.07-1	56	-	100
09.10.07-2	50	6	100
09.10.07-3	47	9	100
10.10.07-1	28	28	100
10.10.07-2	9	47	100
10.10.07-3	6	50	100
10.10.07-4	-	56	100

Tabelle 47. Untersuchung der Emulsionspolymerisation von AMA über die Zeit ($T = 75^\circ\text{C}$).

Pr.	t_R [min]	AMA [%]
12.10.07-1	5	19,3
12.10.07-2	10	7,7
12.10.07-3	15	13
12.10.07-4	20	8,5
12.10.07-5	25	9,3
12.10.07-6	30	4,3
12.10.07-7	35	0

Die Ergebnisse bezüglich Ausbeuten, Partikelgröße bzw. Molekulargewichte wurden in Kapitel 8.2 diskutiert.

10.2.7 AVV₇-Synthese Emulsionspolymerisation von MMA im Mikroreaktor

Die vernetzten Nanopartikeln wurden mittels Mikroreaktionstechnik unter unterschiedlichen Bedingungen (Konzentration des Emulgators, Reaktionszeit sowie Temperatur). Aus diesem Grund wurde für jedes Parameter eine Versuchsreihe erstellt. Das Spülen der Anlage wurde bei allen Ansetzten gleich durchgeführt, indem die ganze Anlage mit entgastem Wasser (der Druckausgleich geschah über Zufuhr von Argon in den Vorratsgefäß) 30 min gespült wurde. In die Anlage (Abbildung 35) wurde die wässrige Phase (entgastes Wasser, SDS, NaOH und K₂S₂O₄) und das Monomer (MMA) mit HPLC-Pumpen befördert. Am Ausgang der Anlage wurden unterschiedliche Fraktionen gesammelt. Ein Teil der Emulsion wurde für weitere Untersuchungen aufbewahrt und ein bestimmtes Volumen in eine mit HCl angesäuerte CaCl₂ – Lösung getropft. Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumoffen bei 60°C 20 h getrocknet.

Tabelle 48. Emulsionspolymerisation von MMA (T = 80 °C).

Pr.	t _R [min]	GF [ml/min]	Ausbeute [%]
16.01.07-1	3	15	6,7
16.01.07-2	5	9	8,5
16.01.07-3	6,5	7	9,6

Tabelle 49. Emulsionspolymerisation von MMA.

Pr.	T [°C]	GF [ml/min]	t _R [min]	Ausbeute [%]
19.02.07-1	60	6	8	-
19.02.07-2	75	4	11	10
19.02.07-3	75	3	16	29
19.02.07-4	90	2	21	38
19.02.07-5	90	1,8	26	53

Die Ergebnisse bezüglich Ausbeuten, Partikelgröße wurden in Kapitel 8.3 diskutiert.

10.2.8 AVV₈-Herstellung der Filmen

Es wurde aus industriellen PMMA ($M = 90.000$) und vernetzten PMMA/PAMA-Nanopartikeln in 5 ml Chloroform eine Lösung hergestellt. Mit dieser wurde der Boden der Petrischale ausgegossen und für 20 h zum Austrocknen des Lösungsmittels stehengelassen. Der Film wurde abgezogen und zu weiteren Untersuchungen verwendet.

Tabelle 50. Herstellung von PMMA-Filmen mit PMMA/PAMA-Nanopartikeln.

Pr.	PMMA ($M = 90.000$)	PMMA/PAMA- Partikel	PMMA/PAMA- Pr.Nr.	CHCl ₃ [ml]
06.04.07-1	500 mg	-	-	5
06.04.07-2	500 mg	500 mg	08.12.06-1	5
06.04.07-3	500 mg	500 mg	08.12.06-2	5

10.2.9 AVV₉-Herstellung und Vernetzung der Fasern

Alle Elektrosplinnlösungen wurden nach folgender Vorschrift erzeugt.

Die betreffenden Emulsionen wurden mit 10 %iger PVA Lösung und mit dem angegebenen Tensid versetzt und gerührt. Das Gewichtsverhältnis betrug jeweils 25 % Latexpartikel zu 6.25 % PVA-Partikel zu 1 % Tensid.

Tabelle 51. Angabe zu den versponnen Proben (20 kV).

Pr.	Feststoffgehalt [%]
09.10.07-3	21,9
10.10.07-1	22
10.10.07-4	21,9

Tabelle 52. Der Faserdurchmesser aus den Dispersionen mit der Partikelgröße(Pr. 04.02.08).

U [kV]	\bar{d}^1 [nm]	SD^1 [nm]	\bar{d}^2 [nm]	SD^2 [nm]
15	742	122	758	147
20	721	98	672	120

25	721	124	760	109
30	757	117	638	104

¹: Tensid: Brij 35, Leitfähigkeit: 98,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Oberflächenspannung: 46,04 \pm 0,03, mN/M; Viskosität: 0,207 Pa;

²: Tensid: Brij 56, Leitfähigkeit: 106,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Oberflächenspannung: 47,64 \pm 0,03 mN/M, Viskosität: 0,572 Pa.

10.2.10 AVV₁₀-Synthese Silbernanopartikel

Die Vermischung der Reaktionslösung wurde mit Hilfe des Magnetrührers bzw. Ultraschalls gewährleistet. Es wurde in einem Kolben 10 ml THF mit Initiator (s-BuLi/Cyclohexan 1,3 M) vorgelegt. Die Reaktionstemperatur betrug 25°C. Die Polymerisation wurde durch die schnelle Zugabe des Monomers (St) gestartet. Die Lösung färbte sich sofort dunkel rot. Nach 10 min wurden 5 ml entnommen und das Polymer im Methanol ausgefällt. Die restliche Lösung wurde mit Ethylsulfid-THF-Lösung versetzt. Die Farbe verschwand nach einigen Sekunden. Die Silbertrifluoroacetat-THF-Lösung wurde zugegeben und das Ganze noch 10 min gerührt. 3 ml des Reaktionsgemischs wurde im Methanol ausgefällt und die andere 3 ml Lösung aufgehoben. Nach dem die ausgefällten Proben abfiltriert wurden, wurden diese bei 60°C im Vakuumofen 20 h getrocknet.

Tabelle 53. Molekulargewichte der Polystyrolhülle sowie die Partikelgröße (Kern und Hülle), wobei A = Ultraschallbad und B = Magnetrührer ist.* wurde mit DLS (dynamischer Lichtstreuung) gemessen.

Pr.	Synthese	Ag/St
05.07.07-3	A	0,1/4,35
05.07.07-4	B	0,1/4,35
17.07.07-3	A	0,1/4,35
17.07.07-4	B	0,1/4,35
23.07.07-3	A	0,01/4,35
23.07.07-4	B	0,01/4,35
25.07.07-3	A	0,03/4,35
25.07.07-4	B	0,03/4,35
23.01.08-2	A	0,1/4,35
31.01.08-1	B	0,1/4,35
22.01.08-1	A	0,1/4,35
22.01.08-2	B	0,1/4,35

Die Ergebnisse bezüglich Ausbeuten, Partikelgröße bzw. Molekulargewichte wurden in Kapitel 9.2 diskutiert

10.2.11 AVV₈-Herstellung der Filmen

Es wurde aus industriellen PS ($M = 100.000$) und Core-Shell-Nanopartikeln in 5 ml THF eine Lösung hergestellt. Mit dieser wurde der Boden der Petrischale ausgegossen bzw. mit Rakel auf der Glasplatte Film gezogen und für 20 h zum Austrocknen des Lösungsmittels stehengelassen. Der Film wurde abgezogen und zu weiteren Untersuchungen verwendet.

Tabelle 54. Herstellung von PS-Filmen mit Core-Shell-Nanopartikeln.

Core-Shell- Partikeln-Pr.	w _A	w _B	THF [ml]
22.01.08-1	0,12	0,88	5
22.01.08-2	0,12	0,88	5
23.01.08-2	0,11	0,89	5
31.01.08-1	0,11	0,89	5
05.07.07-3	0,14	0,86	5
05.07.07-4	0,14	0,86	5

w_{A, B}, = Gewichtsanteil von Polymer (B) und Partikeln (A)

10.3 Charakterisierungsmethoden

Atomic force microscope (AFM)

Die Oberflächenaufnahmen wurden an einem AFM Modell Topometrix Explorer erstellt. Dabei wurde eine Siliziumnadel des Typs 700581 verwendet. Es wurde im contact-Modus gemessen. Die Messungen wurden von Michael Schranz in der AG Prof. Dr. Hamp, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, durchgeführt.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Für die Messung der Glasübergänge wurde das Gerät DSC 821 des Herstellers *Mettler Toledo* verwendet. Die Probenmenge betrug 8 – 14 mg. Die Proben wurden in einem Aluminiumtiegel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 300 °C vermessen. Als Temperaturprogramm wurde ein zyklisches gewählt, die Aufheiz- und Abkühlrate lag bei 10 K/min. Es wurde jeweils die zweite Aufheizrate ausgewertet.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Die Molekulargewichtsbestimmung der synthetischen Polymeren erfolgte aus einer 0,1% Lösung der Polymere in verschiedenen Lösungsmitteln an unterschiedlichen Anlagen. Die GPC-Messungen erfolgten relativ zu Poly(styrol)-Standarts der Firma *PSS* bei 23°C.

Chlorbenzol-GPC

Die Chlorbenzolmessapparatur bestand aus einer Pumpe der Firma *Kanuer*. Gemessen wurde auf drei hintereinander geschalteten Säulen (je 300 × 8 mm) der Firma *PSS*, Typ *SDV linear XL*, 20 µ. Die Messsignale wurden über einen Brechungsindexdetektor der *K230* der Firma *Knauer* detektiert. Die Messdaten wurden mit dem Computerprogramm *WinGPC Version 4.01* der Firma *PSS* ausgewertet.

THF-GPC

Die THF-Messapparatur bestand aus einer Pumpe der Firma *Kanuer*. Gemessen wurde auf einer Vorsäule der Firma *PSS*, Typ *SDV 10 µ* (50 mm × 8 mm) und zwei Trennsäulen (je 600 × 8 mm) der Firma *PSS* Typ *SDV 10 m*. Die Messsignale wurden über einen UV-Detektor der

Firma *Knauer*, sowie durch einen Dreifachdetektor (RALS, Brechungsindex und Viskosimeter) von Typ TDA 300 der Firma *Viscotek*, detektiert. Die Auswertung erfolgte mit dem Computerprogramm *WinGPC Version 6.20r* Firma *PSS*. Die Signale des Dreifachdetektors wurden mit der Software *Trisec 3.0* der Firma *Viscotek* ausgewertet.

Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerät FT-IR 1600 der Firma *Perkin Elmer* erstellt, dafür wurden aus Polymeren mit KBr Preßlinge gefertigt.

Kernresonanzspektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Fourier-Transformations-Kernresonanz Spektrometer der Firma *Brucker* in der NMR-Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Die Kalibrierung der δ -Skala erfolgte nach der Lage des Signals des Chloroforms- d_1 . Die Messdaten wurden mit dem Programm *MestRec* ausgewertet.

Scanning electron microscope (SEM)

Die Aufnahme der Mikrokapseln wurde am SEM der Firma *Scanview* und an einem Gerät der Firma *Hitachi* Modell 300 durchgeführt. Es wurde eine Anodenspannung von bis zu 40 mV verwendet. Die Filme wurden vor der Messung mit Gold im Vakuum bedampft, um die Aufladung der Probe zu vermeiden. Die Aufnahmen wurden mit freundlicher Unterstützung von Michael Hellwig erstellt.

Thermodynamische Analyse (TGA)

Zur Durchführung der TGA wurden Proben von 9 – 13 mg im offenen Korundtiegel eingewogen. Die Messungen wurden an einer Thermowaage der Firma *Mettler Toledo* Typ 851e durchgeführt. Der Temperaturbereich erstreckte sich dabei von 25 – 800°C. Die Heizrate betrug 10 K/min.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Für TEM-Aufnahmen wurde das Gerät JEOL – 3010 mit einer Kathodenspannung von 300 kV benutzt. Die Aufnahmen wurden von Michael Hellwig, Fachbereich Geowissenschaft an der Philipps-Universität Marburg erstellt.

UV/Vis-Spektroskopie

Für die UV/Vis-Spektren wurden von Kristallviolettlösungen bei RT in dem Gerät *Lambda 9* der Firma *Perkin Elmer* vermessen.

11 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Synthesen von Polymeradditiven, welche Kunststoffe mit innovativen Eigenschaften wie z. B. antibakterieller Wirkung ausrüsten entwickelt. Die Herstellung dieser Additive sollte sowohl einfach als auch effizient gestaltet werden. Aus diesem Grund wurde als Verfahrensmethode die Mikroreaktionstechnik gewählt. Diese Technik gewährleistet effektive und schnelle Vermischung sowie hohe Wärmeübertragungsleistung. Diese Kriterien der Prozessführung ermöglichen erst die Durchführung stark exothermer Synthesen in größerem Maßstab.

Das Konzept der Vielseitigkeit sowie die Prozessführung bei extremen Bedingungen, wie sie bei der anionischen Polymerisation aufgrund des erschwerten Energiemanagements bei sehr hohen Viskositäten auftreten, wurden erfolgreich realisiert. So erlaubte der modularisierte Aufbau der Anlage das einfache Modulieren des Versuchsaufbaus, was sowohl die Durchführung der anionischen Homo- sowie Copolymerisation als auch der Emulsionspolymerisation erlaubte. Durch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen im Mikroreaktor, welches bei den durchgeführten Arbeiten bei 18 lag, konnte bei der anionischen Polymerisation von Styrol die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) erheblich gesteigert werden. So konnte im kontinuierlichen Betrieb Polystyrol bei relativ hohen Konzentrationen von 3 mol/L mit s-BuLi als Initiator in Cyclohexan ohne Additive, welche die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen und das Chemikalienmanagement erschweren, zum ersten Mal lebend synthetisiert werden. Die Prozessentwicklung führte bei konventionellen Reaktoren zu sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen. Die besten Polydispersitäten (1,42) wurden für den Rohrreaktor beobachtet. Dagegen wurden im Mikroreaktor Molekulargewichtsverteilungen von 1,2 und sogar von 1,13 für geringere Konzentrationen an Styrol ($c = 2 \text{ mol/L}$) erhalten. Dies sowie die lineare Entwicklung des Polymerisationsgrads zeigen, dass die Polymerisation ohne Nebenreaktionen und damit kontrolliert abläuft. Mit anderen Worten konnte die Herstellung von Polystyrol bei hoher Konzentration und Temperatur ($T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ohne Additive realisiert werden, was eine wesentlich höhere RZA als bei den konventionellen, kontinuierlichen Methoden bedeutet. Dass der Prozess stabil verläuft, wurde anhand von Langzeitversuchen (über 10 h) belegt.

Auch die Copolymerisation von Styrol und MMA konnte im Mikroreaktor erfolgreich durchgeführt werden. Dabei wurde der Zugang zu komplexen Polymerstrukturen eröffnet. So könnten mit den Ergebnissen, die aus diesen Studien gewonnen wurden, z. B. amphiphile Polymere (PS-b-PEO) synthetisiert werden, die z. B. bei der Medikamentenfreisetzung ihre

Anwendung finden. Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit der Initiierung konnte das Copolymer isoliert werden. Die niedrigen Ausbeuten sowie der unvollständige Einbau von MMA in das Copolymer können durch die schlechte Vermischung in der Kapillare aufgrund der hohen Viskosität erklärt werden. So konnte trotz der vorgegeben Monomerkonzentrationen kein Copolymer mit dem Monomerverhältnis eins zu eins hergestellt werden. Der Grund für die Abweichung liegt zum einen in den Fließeigenschaften (laminare Strömung) verbunden mit der sehr hohen Viskosität, die auch schon bei der Homopolymerisation von MMA die Ausbeuten auf ca. 60 % limitiert, und zum anderen in der Prozessführung bei sehr niedrigen Temperaturen (- 50 °C). Der Prozess könnte optimiert werden, indem man z. B. von laminaren zu turbulenten Strömungen wechselt oder bei höheren Temperaturen arbeitet, damit das Reaktionsmedium weniger viskos ist. Die weitere Möglichkeit die Viskosität zu erniedrigen, wäre zu einem den Lösungsmittelgehalt (Verdünnung) zu erhöhen zum zweiten komplett anderen Lösungsmittel oder Monomersystem zu verwenden.

Nachdem aufgrund des effektiven Wärmetransports in der Mikroreaktionstechnik stark exotherme Reaktionen wie die anionische Polymerisation erfolgreich durchgeführt wurden, wurde auch für die Emulsionspolymerisation eine bessere Prozessführung und -kontrolle mittels sehr effizienter Vermischung in Mikrostrukturen (Mikromischer: LH 2 von Ehrfeld AG) erwartet. Das Interesse an dieser Polymerisationstechnik ist aufgrund ihrer ökologischen (Wasser als Lösungsmittel), ökonomischen und wissenschaftlichen (Zugang zu neuartigen Materialien wie z. B. Polymernanopartikeln) enorm.

Um das Potenzial der mittels Emulsionspolymerisation dargestellten Additive aufzuzeigen, wird auf einige Beispiele und deren Anwendung eingegangen. Die Herstellung von wasserunlöslichen Fasern aus wässriger Lösung ist dabei von besonderem Interesse, da hiermit Einsatzmöglichkeiten z. B. als Filter oder in der Textilindustrie vorstellbar sind. Das Problem des Modells besteht darin, dass das Polymer zu Beginn des Prozesses in Wasser suspendiert bzw. gelöst vorliegen sollte. Nachdem die Faser hergestellt wurde, soll diese von Feuchtigkeit nicht mehr angegriffen werden. Werden Polymersuspensionen mittels Elektrospinnung zu Fasermatten verarbeitet, werden die Partikel „nur“ durch die van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Da diese aber relativ schwach sind, sind die Fasern mechanisch nicht belastbar. Die andere Möglichkeit wäre das Polymer über den Glaspunkt zu bringen, damit die Partikel verfilmen. Die Fasermatten könnten dann höheren mechanischen Belastungen ausgesetzt werden. Der Nachteil dieser Methode wäre die Veränderung der Faserstruktur während der Verfilmung. Die Fasern werden dabei nämlich im Durchmesser

größer und flach. Will man dagegen die Faser mechanisch stabil unter der Erhaltung der Struktur mittels Elektrospinning aus wässriger Suspension mit PVA als Matrixpolymer darstellen, müssen die Latexpartikel im nächsten Schritt z. B. durch Vernetzung verknüpft werden. Dieses Konzept wurde mit den hergestellten Polymernanopartikeln mit Doppelbindungen an deren Oberfläche erprobt. Dabei wurden die Latizes mittels Emulsionspolymerisation aus MMA (Monomer) und AMA (Vernetzter) hergestellt. Das Model wurde durch die durchgeführten Experimente erfolgreich bestätigt. Am Ende des Prozesses wurden vernetzte Fasermatten erhalten, wobei der Durchmesser der Fasern bei 600 nm lag. Dass der Zusammenhalt der Partikel über die C-C-Bindung und nicht über Van-der-Waals-Wechselwirkungen gewährleistet wird, konnte durch IR-Spektroskopie bestätigt werden. Wird das Verhältnis zwischen dem Signal der Doppelbindung (2950 cm^{-1}) und der Carbonylgruppe (1732 cm^{-1}) vor bzw. nach der UV-Vernetzung ins Verhältnis zueinander gesetzt, so stellt man fest, dass nach der Behandlung der Fasermatten mit UV-Licht (354 nm) extreme Intensitätsabnahme des Doppelbindungssignals auftritt (die Konzentration an ungesättigten Bindungen in der Probe nimmt ab). Mit diesem Verfahren konnten zum ersten Mal wasserunlösliche Fasern (Abbildung 96) aus wässriger Suspension hergestellt werden, welche aufgrund ihrer mechanischen Stabilität zur Weiterverarbeitung für verschiedene Anwendungen geeignet sind.



Abbildung 96: UV-vernetzte Fasermatte.

Mit den gleichen Partikeln, die beim Elektrospinning verwendet wurden, konnte auch die Oberflächen von Polymerfilmen modifiziert werden, so dass sie hinterher einen Lotuseffekt aufweisen. Aufgrund der Vernetzung der Partikel konnten diese ohne Verlust der Partikelstruktur in PMMA-Filme eingearbeitet werden. Wegen des gleichen Brechungsindex blieben die Polymerfilme weiterhin transparent. Die Polymerpartikel machen die Oberfläche des Films „rau“, so dass Wassertropfen diese schlecht benetzen können. Der Kontaktwinkel vergrößerte sich im Vergleich zum nicht funktionalisierten,

reinen PMMA-Film um 20°. Das Vorhandensein von Polymerpartikeln an der Filmoberfläche wurde durch eine hohe Konzentration dieser (50 Gewichtsprozent) gewährleistet.

Die angeführten Beispiele für die Verwendung der vernetzten Polymernanopartikel, die vorerst mittels konventioneller Emulsionspolymerisation im Kolben hergestellt wurden, zeigen das große Potenzial dieser Technik. Im nächsten Schritt sollte die Partikelgröße minimiert und der Wechsel von Batch- in einen kontinuierlichen Prozess vollzogen werden. Diese beiden Aufgaben machten den Einsatz der Mikroreaktionstechnik notwendig, da diese eine viel bessere Emulgierung des Monomer-Wasser-Gemischs aufgrund der hohen Mischleistung im Vergleich zum KPG-Rührer ermöglicht, was eine Voraussetzung für das Entstehen von Polymerpartikeln mit einem Durchmesser im Nanomaßstab ist. Gleichzeitig macht diese Technik eine kontinuierliche Prozessführung möglich. Die Emulsionspolymerisation konnte im Mikroreaktor erfolgreich durchgeführt werden, wobei die Partikelgröße (55 nm) im Vergleich zu den konventionell dargestellten (109 nm) um die Hälfte abnahm. Bei den Versuchen wurde vorerst auf die Polymerisation von nicht vernetzten Partikeln (nur MMA als Monomer) zurückgegriffen, um die Gefahr einer Verstopfung des Reaktors während ersten Studien zu minimieren.

Ein weiteres Additiv, das im Rahmen dieser Arbeit erfolgreich hergestellt werden konnte und zur Veredelung der Standardpolymeren dienen sollte, sind Core-Shell-Partikeln (Kern: Silber und Hülle: Polystyrol). Die Hülle soll dabei die Verträglichkeit bzw. die Vermischung im Matrixpolymer gewährleisten. Eine weitere Aufgabe ist das Agglomerieren der Silberkerne zu verhindern. Silber als Element ist nicht nur aufgrund seiner antibakteriellen sondern auch wegen seiner optischen Eigenschaften (Plasmonresonanz) interessant. Die Polymere, die mit diesen Partikeln ausgestattet sind, können nicht nur in der Optik sondern auch in Bereichen, wo antibakterielle Wirkung gefragt ist, z. B. Medizin angewandt werden. Es wurde sowohl die Abhängigkeit der Größe des Silberkerns als auch der Polymerhülle von verschiedenen Parametern betrachtet. Beispielweise wurde die Vermischung mit Geräten wie Magnetrührer oder Ultraschallbad erprobt. Auch verschiedene Konzentrationen an Silber und Styrol wurde getestet. Die Funktionalisierung der wachsenden Polymerkette mit Ethylensulfid wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Studie lassen sich unter folgenden Punkten zusammenfassen:

- Core-Shell-Nanopartikel konnten erfolgreich hergestellt werden,
- Die Menge an Silber und Styrol beeinflusst die Größe der Partikel,
- Die Länge der Polystyrolketten der Partikelhülle beeinflusst:
 - die Löslichkeit der Partikeln in THF,

- die Glaspunkte von Partikeln sowie Blends aus Core-Shell-Partikeln und Matrixpolymer,
- die Farbe (dunkel braun über gelb bis nahezu weiß) sowohl des Compounds als auch der Filme, in die dieses eingearbeitet wurden,
- die antibakterielle Wirkung, die direkt zu Austrittsmenge von Silber-Ionen proportional ist,
- die Größe des Kerns,
- Ultraschall begünstigt das Agglomerieren der Partikel.

Zu der Syntheseroute soll angemerkt werden, dass diese bemerkenswert einfach und effizient ist. Die Partikel werden in drei Schritten ohne Aufarbeitung hergestellt, was die Applikation in größeren Maßstäben sowohl in Batch- als auch im kontinuierlichen Verfahren ohne Weiterentwicklung erlaubt.

12 Ausblick

Die in der Zusammenfassung dargestellten Ergebnisse der verschiedenen Forschungsbereiche ermöglichen eine Vielzahl von weiterführenden Anwendungen und die Modifizierung sowohl der Mikroreaktionstechnik als auch innovativer Materialien, welche mit dieser Technik hergestellt werden konnten. Dabei handelte es sich zum einen um die vernetzten Kunststoffpartikel (PMMA-PAMA) und zum anderen um die Core-Shell-Partikel (Kern: Silber; Hülle: Polystyrol). Im Rahmen dieser Arbeit konnte also Konzepte erarbeitet und bewiesen werden, auf welchen weitere Studien aufbauen können.

Der Bedarf an Kunststofffasern, welche aus Wasser durch Elektrosinning erhalten werden konnten, kann nicht allein durch PMMA abgedeckt werden. Man sollte daher dieses Beispiel als ein Modellsystem betrachten, auf dessen Grundlagen weitere Polymere verarbeitet werden könnten. So könnten z. B. mittels Emulsionspolymerisation Nanopartikel aus Styrol (Monomer) und Divinylbenzol (Vernetzter) hergestellt werden, welche mithilfe von Elektrosinning aus Suspension im nächsten Schritt zu Fasern verarbeitet werden. Will man Fasermatten in größerer Menge produzieren, steigt der Bedarf an den Kunststoffpartikeln, welcher durch die Verwendung von MRT, die ein kontinuierliches Verfahren darstellt, gedeckt werden könnte. Ein weiterer Vorteil, neben dem höheren Produktionsvolumen im Vergleich zu der Polymerisation im Kolben, ist die Reduzierung der Partikelgrößen durch die effizientere Vermischung von Lösungsmittel und Edukten in Mikrostrukturen. Würden kleinere Nanopartikel versponnen, wären diese in der Faser dichter gepackt, was eine Abnahme des Faserdurchmessers bedeuten würde. Die so erzeugten Fasern könnten aufgrund ihrer höheren Stabilität neben der Verwendung als Filtersysteme auch eine Anwendung als Faserverstärker für Kunststoffe finden. Der Vorteil der Verstärkung von Polymeren mit den Kunststofffasern im Vergleich zu Glas- bzw. Kohlefasern liegt im Erhalt der Transparenz. So könnten Plexiglasscheiben mit PMMA-PAMA-Nanofasern verstärkt werden, was zur Erhöhung der mechanischen Belastbarkeit führen sollte. Ein mögliches Beispiel für die Anwendung eines solchen Kunststoffs wäre das Anfertigen von Autoscheiben, die aufgrund der Verstärkung des Plexiglases nicht mehr leicht beschädigt werden könnten. Eine weitere Möglichkeit der Verarbeitung der Nanopartikel wäre das Eincompoundieren in Polymere, um aus diesen Filme, welche einen Lotuseffekt aufweisen, herzustellen. Dabei wäre die Verwendung von kleineren Partikeln, welche mittels MRT produziert werden könnten, von Vorteil, da mit abnehmender Partikelgröße der Kontaktwinkel zunimmt.

Auch im Fall der Core-Shell-Partikel sind verschiedene Anwendungsmöglichkeiten sowie weitere mögliche Eduktkombination vorstellbar. Es handelte sich auch bei diesem Beispiel (Kern: Silber; Hülle: Polystyrol) um ein Modellsystem, das die Ausführbarkeit der Syntheseroute belegen sowie mögliche Einsatzgebiete des Produkts aufzeigen soll. So könnten weitere Core-Shell-Partikel synthetisiert werden, bei welchen statt Silber Kupfer, Kobalt oder Eisen den Kern bildet, wobei bei diesen Metallen ein Reduktionsmittel zugegeben werden müsste. Silber und Kupfer sind Schwermetalle, die für höhere Organismen gar nicht oder sehr schwach toxisch sind. Ein Mensch kann z. B. täglich 0,04 g Kupfer zu sich nehmen, ohne gesundheitlichen Schaden davonzutragen.^[129] Dagegen sind diese Metalle für Mikroorganismen extrem toxisch. Mit solchen Nanopartikeln ausgerüstete Polymere sollten also eine antibakterielle Wirkung aufweisen. Eine weitere Einsatzmöglichkeit wäre die Herstellung von Mikro- und Nanodrähten, die in Elektrobauteilen eingebaut werden könnten. Die Herstellung solcher Drähte könnte über Elektrosponning erfolgen. Würden Core-Shell-Partikel zu Fasern versponnen, könnte man im nächsten Schritt das Polymer mittels Pyrolyse entfernen, so dass zum Schluss ein Metalldraht bliebe. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zum Verspinnen von Metallsalzen in Polymermatrix^[130] wäre die Herstellung einer Metallfaser mit größerem Durchmesser. Beim Elektrosponnen von Polymerlösungen, welche mit Metallsalzen angereichert wurden, lassen sich aufgrund der guten Leitfähigkeit der Lösung nur extrem dünne Fasern isolieren. In Elektrobauteilen werden aber oft Drähte mit dem Durchmesser im Mikro- und nicht im Nano-Bereich benötigt.

Würden die Core-Shell-Partikel mit Kernen aus ferromagnetischen Elementen wie Eisen oder Kobalt hergestellt, könnten diese durch ein externes Magnetfeld gesteuert werden. Es wäre vorstellbar, dass solche Partikel, die aufgrund ihrer Größe eine Zellwand, ohne diese zu verletzen, passieren würden. Somit könnten sie in die Zelle „eingeschleust“ werden und im nächsten Schritt durch das Ansteuern über ein Magnetfeld bewegt werden. Die Hülle des Partikels sollte hierbei aus einem biokompatiblen Polymer bestehen, damit diese keinen negativen Einfluss auf die „Wirtszelle“ nimmt.

Somit kommt man zu einem weiteren Parameter, den man bei der Synthese der Core-Shell-Partikel variieren könnte, nämlich dem Aufbau der Partikelhülle. In Abhängigkeit von den Anforderungen an die Polymerhülle kann das Monomersystem gewählt werden. Um z. B. die antibakterielle Wirkung der Core-Shell-Partikel mit Silberkern zu erhöhen, müsste das Austreten der Silberionen beschleunigt werden. Hierfür müsste die Hydrophilie der Polymerhülle erhöht werden. Eine mögliche Lösung könnte die Synthese eines Copolymers aus St und MMA sein, wobei PMMA im zweiten Schritt zur Methacrylsäure verseift würde.

Es würde sich auch die Polymerisation von „geschützten“ Aminmonomeren (z. B. BOC-Schutzgruppe), die nach der Reaktion entschützt werden sollten, sowie von Epoxiden anbieten.

Die ausgearbeitete Synthese lässt sich auf die Mikroreaktionstechnik übertragen, so dass die Core-Shell-Partikel in einem kontinuierlichen Prozess hergestellt werden könnten. Dies würde die Produktion in größeren Mengen erlauben.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die Mikroreaktionstechnik eine effiziente und kontrollierte Synthese von Copolymeren ermöglicht. Würden die Schwierigkeiten bei der Vermischung in der Kapillare behoben, indem der Wechsel vom laminaren zum turbulenten Strömungsprofil vollzogen würde, könnten amphiphile Copolymere erzeugt werden, die z. B. in der Medizin (drug delivery) ihre Anwendung finden.

13 Literaturverzeichnis

- [1] www.ipal.de/typo3temp/pics/1426d9faa0.jpg.
- [2] <http://www.fraunhofer.de/bigimg/2006/md09t3.jsp>.
- [3] Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P. C. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 724.
- [4] V. Hessel, S. Hardt, H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering-Fundamentals, Modelling and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] V. Hessel, H. Pennemann, P. Watts, *Org. Proc. Res. Dev.* **2004**, 8, 422.
- [6] K. Kreisel, D. Kralisch, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 784.
- [7] B. Zimmermann, D. M. Roberge, L. Ductry, *Chem. Eng. Tech.* **2005**, 28, 318.
- [8] D. Schmalz, M. Härberl, U. Kunz, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, 77, 859.
- [9] in *Press release FZK*, http://www.fzk.de/fzk/idcplg?IDCService=FZK&node=2374&document=ID_050927, **13/2005**.
- [10] T. Iwasaki, J. -L. Yoshida, *Macromolecules* **2005**, 38, 1159.
- [11] T. Iwasaki, J.- I. Yoshida, *Chem. Eng. Technol.* **2005**, 28, 259.
- [12] V. Hessel, C. Serra, H. Löwe, *Chemie Ingenieur Technik* **2005**, 77, 1693.
- [13] T. Wu, Y. Mei, K. L. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9880.
- [14] T. Wu, Y. Mei, K. L. Beer, *Macromol. Rapid Comm.*, **2005**, 26, 1037.
- [15] C. Rosenfeld, C. Serra, C. Brochon, *Proc. of Europolymer Conference 2005*, **2005**.
- [16] Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng, *Macromolecules* **2000**, 33, 5427.
- [17] Y. Shen, S. Zhu, R. Pelton, *Macromol. Rapid Comm.*, **2000**, 21, 956.
- [18] T. Honda, M. Miyazaki, H. Nakamura, *Lab Chip* **2005**, 5, 812.
- [19] T. Hagashimura, *Macromolecules* **1984**, 17, 265.
- [20] A. Nagaki, K. Kawamura, S. Suga, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14702.
- [21] C.-H. Chang et al., *Proc. of 8th International Conference on Microreaction Technology at the 2005 AIChE Spring National Meeting* **2005**.
- [22] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Macromol. Rapid Comm.*, **2004**, 25, 1064.
- [23] J. P. Russum, C. W. Jones, F. J. Schork, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, 2484.
- [24] T. E. Enright, M. F. Cunningham, B. Koeshkerian, *Macromol. Rapid Comm.*, **2005**, 26, 221.
- [25] P. A. Lovel, M. S. El-Aasser, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, **1997**.
- [26] S. D. Yeo, E. Kiran, *Supercrit. Fluids* **2005**, 34, 287.
- [27] S. Sugiura, M. Nakajima, M. Seki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4043.

- [28] S. Sugiura, M. Nakajima, H. Itou, *Macromol. Rapid Comm.*, **2001**, 22, 773.
- [29] T. Nisisako, T. Torii, T. Higuchi, *Chem. Eng. J.* **2004**, 101, 23.
- [30] P. C. Lewis, R. R. Graham, E. Kumacheva, *Macromolecules* **2005**, 38, 4536.
- [31] Z. Nie, S. Xu, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8058.
- [32] D. Dendukuri, K. Tsoi, T. A. Hatton, *Langmuir* **2005**, 21, 2113.
- [33] S. Freitas, A. Walz, H. P. Merkle, *J. Microencapsulation* **2003**, 20, 67.
- [34] C. A. Nielsen, R. W. Chrisman, E. LaPointe, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 3112.
- [35] T. Bayer, D. Pysall, O. Wachsen, *Proc. IMRET 3*, **2000**, 165.
- [36] T. Iwasaki, J.-I. Yoshida, in *Proc. of 8th International Conference on Microreaction Technology at the 2005 AIChE Spring National Meeting* **2005**.
- [37] G. Wendler, *Lehrbuch der Physikalische Chemie*, Weinheim, **1997**.
- [38] M. Baers, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [39] P. Y. Wu, W. A. Little, *Cryogenics* **1984**, 24, 415.
- [40] X. F. Peng, G. P. Peterson, *J. Exp. Heat Transfer* **1995**, 7, 249.
- [41] D. Pfund, D. Rector, J. Welty, in *AIChEJ*, Vol. 46, **2000**, p. 1489.
- [42] A. Rouge, B. Spoetzel, R. Schlenk, A. Renken, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, 56, 1419.
- [43] S. Taghavi-Moghadam, A. Kleemann, K. G. Golbing, *Org. Proc. Res. Dev.* **2001**, 5, 652.
- [44] J. Spurk, *Strömungslehre*, Springer-Verlag, Berlin, **1987**.
- [45] E. Klemm, M. Rudek, G. Markowiz, R. Schütte, *Mikroverfahrenstechnik*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2004**.
- [46] S. Hardt, W. Ehrfeld, K. M. van den Bussche, in *Processing of the 4th International Conference on Microreaction Technology*, Vol. 432, Atlanta, **2000**.
- [47] W. Bier, W. Keller, G. Linder, D. Seidel, K. Schubert, H. Martin, *Chem. Eng. Proc.* **1993**, 32, 33.
- [48] Th. Stief, O.-U. Langer, K. Schuber, in *Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology*, Vol. 607, Berlin, **2000**.
- [49] T. Foyd, M. Losey, S. Firebaugh, K. Jensen, M. Schmidt et al., *Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology*, Springer Verlag, Berlin, **2000**.
- [50] J. Knight, A. Vishwanath, J. Brody, R. Austin, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 3863.
- [51] V. Mengeaud, J. Josserand, H. Girault, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4279.
- [52] St. Ehlers, K. Elgeti, T. Menzel, G. Weißmeier, *Chem. Eng. Proc.* **2000**, 39, 291.

- [53] A. Bertsch, S. Heimgarten, P. Cousseau, P. Renaud, *Lab on the Chip* **2001**, 1, 56.
- [54] T. Johnson, D. Ross, L. Locascio, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 45.
- [55] H. Bode, U. Martin, *Mikrostrukturen in gekreuzten Anordnungen*, WO 96/09892, **1995**.
- [56] S. Hardt, W. Ehrfeld, K. M. van den Bussche, *Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Tehcnology Vol. 31*, Atlanta, **2000**.
- [57] N. Schwesinger, Th. Frank, H. Wurmus, *J. Micromech. Microeng* **1996**, 6, 99.
- [58] B. Werner, M. Donnet, V. Hessel, C. Hofmann, N. Jorgen, H. Löwe, R. Schenk, A. Ziogas, *Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology Vol. 168*, New Orleans, **2002**.
- [59] Z. Yang, S. Matsumoto, H. Goto, N. Matsumoto, R. Maede, *Sensor and Actuators* **2001**, A 93, 266.
- [60] Erläuterung zur Produktionsanlage für Polystyrol Exkursion BASF (2005).
- [61] George D. Karles, Walter H. Christiansen, John G. Ekerdt, Isaac Trachtenberg, J. Barlow, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 646.
- [62] J. J. A. Your, G. D. Karles, J. G. Ekerdt, I. Trachtenberg, J. Barlow, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1456.
- [63] W. Michaeli, A. Grefenstein, *Adv. Polym. Tech.* **1995**, 14, 263.
- [64] C. H. Barkelew, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser* **1959**, 55, 37.
- [65] H. Hsiehe, Roderic P. Quirk, *Anionic Polymerization. Principles and practical applications.*, Dekker, **1996**.
- [66] W. J. Kern, J. N. Anderson, H. E. Adams, T. C. Bouton, T. W. Bethea, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1972**, 16, 3123.
- [67] M. Eremina, *Vysokomol. Soedin.*, **1985**, A-27.
- [68] G. L. Frontini, G. E. Elicabe, G. R. Meira, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1987**, 33, 2165.
- [69] D. B. Priddy, M. Pirc, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1989**, 37, 393.
- [70] D. Priddy, in *U.S. Pat. 4*, 572, 819, **1986**.
- [71] D.-M. Kim, E. B. Naumann, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1088.
- [72] D.-M. Kim, E. B. Naumann et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1856.
- [73] C. Serra, N. Sary, G. Schlatter, G. Hadziioannou, V. Hessel, *Lab Chip* **2005**, 5, 966.
- [74] C. O. Kapper, *Angew. Chem.*, **2004**, 116, 6408.
- [75] K. F. Jensen, *Chemical Engineering Science* **2001**, 56, 293.
- [76] H. Löwe, W. Ehrfeld, *Electrochim. Acta*, **1999**, 44, 3679.
- [77] C. D. Deporter, T. E. Long, J. E. McGrath, *Polymer International* **1994**, 33, 205.

- [78] R. Fayt, R. Forte, C. Jacobs, R. Jerome, T. Ouhadi, Ph. Teyssie, S. K. Varshney, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1442.
- [79] B. Tieke., *Makromolekulare Chemie*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [80] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428.
- [81] W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.*, **1950**, *5*, 217.
- [82] W. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3695.
- [83] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 592.
- [84] M. S. El-Aasser, R.M. Fitch, *Future Direction in Polymer Colloids*, Martinus Nijhof, Dordrecht, **1987**.
- [85] R. M. Fitch, C. H. Tsai, *Polymer Colloids*, Plenum, New York, **1971**.
- [86] P.J. Feeney, D.H. Napper, R.G. Gilbert, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2520.
- [87] B.S. Casey, B.R. Morrison, R.G. Gilbert, *Prog. Polym. Sci.*, **1993**, *18*, 1041.
- [88] B.R. Morrison, I.A. Maxwell, R.G. Gilbert, D.H. Napper, in *ACS Symp. Vol. Ser. 492*, **1992**, p. 28.
- [89] R.G. Gilbert, B.R. Morrison, D.H. Napper, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, *64*, 308.
- [90] F. K. Hansen, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *48*, 437.
- [91] H. U. Moritz, in *Reaktionstechnik*, Dechema **2000**.
- [92] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5670.
- [93] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1964** *280*, 383.
- [94] G. I. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1969**, *313*, 453.
- [95] L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **2001**, *90*, 4836.
- [96] L. Yarin, S. Koombhongse, D. H. Reneker, *Journal of Applied Physics* **2001**, *89*, 3018.
- [97] D. H. Reneker, L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, *Journal of Applied Physics* **2000**, *87*, 4531.
- [98] Y. M. Shin, M. M. Hohman, M. P. Brenner, G. C. Rutledge, *Polymer* **2001**, *42*, 9955.
- [99] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216.
- [100] H. Jia, G. Zhu, B. Vugrinovich, W. Kataphinan, D. H. Reneker, P. Wang, *J. Electrostat.* **1995**, *35*, 151.
- [101] R. Dersch, T. Liu, A. K. Schaper, A. Greiner, J. H. Wendorff, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. Ed.* **2003** *41*, 545.
- [102] S. Schlecht, S. Tan, M. Yosef, R. Dersch, J. H. Wendorff, Z. Jia, A. Schaper, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 809.

- [103] Z. Jun, H. Hou, J. H. Wendorff, A. Greiner, *e-polymers* **2005**, no. 038
- [104] P. K. Baumgarten, *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, 36, 71.
- [105] A. Stoilkovic, Philipps-Universität Marburg (Marburg), **2007**.
- [106] www.wikipedia.de, **2008**.
- [107] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Cluster* Springer Verlag, New York, **1995**.
- [108] D. D. Evanoff, Jr., G. Chumanov, *J. Phys. Chem.* **2004**, 108, 13957.
- [109] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.* **2003**, 107, 668.
- [110] A. Volke, G. Heine, CODIXX AG, Barleben, **2004**.
- [111] X. Li, J. Zhang, W. Xu, H. Jia, X. Wang, B. Yang, B. Zhao, B. Li, Y. Ozaki, *Langmuir* **2003**, 19, 4285.
- [112] K. P. Velikov, G. E. Zegers, A. van Blaaderen et al., *Langmuir* **2003**, 19, 1384.
- [113] Y. Tan, X. Dai, Y. Li, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1069.
- [114] K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe et al., *Langmuir* **2000**, 16, 2604.
- [115] M. Maillard, S. Giorgio, M.-P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2466.
- [116] J. Wang, B. Dong, H. Zhao, L. Rong, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 3679.
- [117] T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Langmuir* **2002**, 18, 3370.
- [118] T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, R. P. van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10549.
- [119] H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng, G. Q. Xu, *Langmuir* **1996**, 12, 909.
- [120] J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Langmuir* **2000**, 16, 6396.
- [121] S. Malynych, I. Luzinov, G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 106, 1280.
- [122] S. Malynych, H. Robuck, G. Chumanov, *Nano. Lett.* **2001**, 1, 647.
- [123] L. Quaroni, G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10642.
- [124] D. D. Evanoff Jr, P. Zimmerman, G. Chumanov, *Adv. Mater.* **2005**, DOI: 10.1002/adma.200500391.
- [125] J. H. Lowry, J. S. Mendlowitz, N. S. Subramanian, *Opt. Eng.* **1992**, 31, 1982.
- [126] A. Biswas, O. C. Aktas, U. Schürmann, U. Saeed, V. Zaporozhchenko, F. Faupe, *App. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2655.
- [127] D. D. Evanoff Jr., G. Chumanov, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1221.
- [128] G. Huttner, E. O. Fischer, R. D. Fischer, O. L. Carter, A. T. McPhail and, G. A. Sim, *J. Organometal. Chem.* **1996**, 6, 288.
- [129] Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* de Gruyter, Berlin, **1995**.

- [130] M. Bognitzki, M. Becker, M. Graeser, W. Massa, J. H. Wendorff, A. Schaper, D. Weber, A. Beyer, A. Götzhäuser, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2384.

14 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Greiner in der Zeit von September 2005 bis April 2008 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Mein Dank gilt Prof. Dr. A. Greiner für die Bereitstellung dieses überaus interessanten und interdisziplinären Themas, das mich immer erfüllt und begeistert hat. Ich möchte Prof. Dr. A. Greiner auch für das vertrauensvolle Verhältnis sowie die vielen praktischen aber auch visionären Ratschläge und die ausführlichen Diskussion danken, die immer sehr inspiriert haben. Für die Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Prof. J. H. Wendorff.

Dr. S. Agarwal danke ich für die gute Zusammenarbeit sowie für zahlreiche Anregungen und Diskussionen zur Polymeranalytik.

Mein Dank geht an alle Mitglieder der Arbeitsgruppe. Das Arbeitsklima war immer kollegial und von Hilfsbereitschaft geprägt und insgesamt sehr angenehm. Ganz besonders danken möchte ich dabei meinem Laborkollegen, Heiner Stange, dessen bestechende Logik und dessen praktisches Geschick im Umgang mit technischen Geräten meine Möglichkeiten in der Forschung nachhaltig beeinflusst haben.

Für die Durchsicht und sehr hilfreichen Kommentare möchte ich Anna Bier, Marco Gensheimer, Judith Hehl, Thorsten Röcker, Rüdiger Sauer und Alexander Schmidt danken.

Mein besonderer Dank geht an die Mechanikerwerkstatt für die Anfertigung und Reparatur der zahlreichen Bauteilen.

Gleichzeitig möchte ich mich bei U. Justus bedanken, weil er mir bei technischen Problemen immer zur Seite stand.

Der Abteilung Elektronenmikroskopie, besonders Michael Hellwig und Dr. A. Schaper, sowie Marco Gensheimer und Thorsten Röcker, gilt mein Dank für die Erstellung der präsentierten Aufnahmen mit SEM und TEM. Bei Aleksander Stojkovic bedanke ich mich für die Zusammenarbeit bei den Kontaktwinkelmessungen. Im speziellen gilt mein Dank Thorsten Röcker für die exzellente Kooperation beim Elektrosponning. Michael Schranz danke ich für die umfassende Hilfe bei der Erstellung der AFM-Aufnahmen. Bei Dr. M. Bognitzki bedanke ich mich für viele gute Ratschläge hinsichtlich organischer Synthesen und Methoden.

Bei Dr. W. Loth bedanke ich mich für die praktischen und aufschlussreichen Tipps zur Mikroverfahrenstechnik.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für die moralische und finanzielle Unterstützung während der gesamten Zeit. Insbesondere möchte ich mich bei meinem Freund bedanken, dass er zu mir gehalten hat, was nicht immer einfach war.

